

**CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y FISICOQUÍMICA DE LOS
MATERIALES CLORURO DE 1-ETIL-3-METILIMIDAZOLIO [EMIM][Cl]
ANCLADO A SÍLICE MESOPOROSA (SiO₂) Y TETRAFLUOROBORATO DE 1-
BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO [BMIM][BF₄] SOPORTADO SOBRE ZEOLITA TIPO
MFI.**

María Natalia Ortiz Navarro

**UNIVERSIDAD INDUSTRIALDE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2015**

**CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y FISICOQUÍMICA DE LOS
MATERIALES CLORURO DE 1-ETIL-3-METILIMIDAZOLIO [EMIM][Cl]
ANCLADO A SÍLICE MESOPOROSA (SiO₂) Y TETRAFLUOROBORATO DE 1-
BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO [BMIM][BF₄] SOPORTADO SOBRE ZEOLITA TIPO
MFI.**

María Natalia Ortiz Navarro

Trabajo de grado para optar al título de Químico

Directora

Dra. Luz Ángela Carreño Díaz, Química, Ph. D

Co-director

Javier Plata Liévano, Químico

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS

ESCUELA DE QUIMICA

BUCARAMANGA

2015

DEDICATORIA

A la única persona del mundo que siempre estará conmigo, de forma incondicional.

Mi mami

AGRADECIMIENTOS

Son muchas las personas que han formado parte de mi vida durante mi formación profesional a las que quiero agradecerles su amistad, apoyo, ánimo y compañía. Algunas aún están aquí conmigo y otras en mis recuerdos y en mi corazón, pero en especial quiero agradecer a:

A la Universidad Industrial de Santander, por permitir la participación activa en el área investigativa y contribuir al desarrollo de profesionales íntegros.

A mi directora de tesis, Dra. Luz Ángela Carreño Díaz, por todo su apoyo, motivación, ejemplo de rectitud como docente y profesional. Por sus consejos, que han contribuido a mi formación como persona e investigadora.

También agradezco al Qco. Javier Plata Liévano, por su acompañamiento durante el desarrollo del presente trabajo.

Al Dr. José Antonio Henao y Dr. Daniel Molina por toda su colaboración.

A todos los integrantes de los laboratorios de Resonancia Magnética, Difracción de Rayos X y Química Instrumental.

A mi mami Evila Navarro, a mi hermano Iván Ortiz y Mario Alejandro por el apoyo incondicional a lo largo de mi carrera.

A mis amigos Johny Ruiz, Andrés Rueda, Andrea Garzón, Julieth Suesca, Cindy Villabona y LA APLANADORA 5000 con quienes formé grandes lazos de amistad.

A Marcela Gélves, M.Sc. que durante el último año se convirtió en un apoyo incondicional y de manera especial y con todo el cariño, respeto, admiración y agradecimiento al Qco. Giovanni Juzga por todas sus contribuciones a mi formación profesional.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	15
1. OBJETIVOS	17
1.1 OBJETIVO GENERAL	17
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	18
2.1 Líquidos iónicos: Definición, composición química y propiedades.....	18
2.1.1 Definición	18
2.1.2 Composición química.....	18
2.1.3 Obtención de líquidos iónicos	19
2.1.4 Propiedades de los líquidos iónicos.....	19
2.1.4.1 Solubilidad	20
2.1.4.2 Punto de fusión	20
2.1.4.3 Estabilidad térmica.....	21
2.1.4.4 Presión de vapor	21
2.2 Sílices mesoporosas y zeolitas: Definiciones y propiedades	22
2.2.1 Sílices mesoporosas	22
2.2.2 Zeolitas ^[14,15]	23
2.2.3 Propiedades de las zeolitas ^[17,18]	26
2.3 Aplicaciones ^[19]	28
2.4 Inmovilización de líquidos iónicos en sólidos porosos	30
2.4.1 Inmovilización a través del anión	31
2.4.2 Inmovilización a través del catión	31

2.5 Técnicas de Caracterización.....	32
2.5.1 Difracción de Rayos X (DRX) ^[21]	32
2.5.2 Fluorescencia de rayos X (FRX) ^[22]	33
2.5.3 Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).....	35
2.5.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	36
2.5.5 Resonancia magnética nuclear en estado sólido de ²⁹ Si.....	36
3. ESTADO DEL ARTE.....	38
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	40
4.1 Sílice mesoporosa y [EMIM][Cl].....	40
4.1.1 Caracterización de la sílice mesoporosa.....	40
4.1.2 Caracterización del material [EMIM][Cl] anclado a la sílice mesoporosa.....	41
4.2 Zeolita MFI y líquido iónico [BMIM][BF ₄].....	42
4.2.1 Caracterización de la zeolita tipo MFI.....	42
4.2.2 Caracterización del material [BMIM][BF ₄] anclado en la zeolita tipo MFI.....	42
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	43
5.1 Caracterización de la sílice mesoporosa.....	43
5.1.1 Caracterización por IR.....	43
5.1.2 Caracterización por FRX.....	44
5.1.3 Caracterización por espectroscopia Raman.....	44
5.2 Caracterización del material [EMIM][Cl] anclado a la sílice mesoporosa.....	46
5.2.1 Difracción de rayos X (DRX).....	46
5.2.2 Espectroscopia infrarroja FT – IR.....	47
5.2.3 Espectroscopia Raman.....	49
5.2.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	50
5.2.5 Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	51

5.3 Caracterización de la zeolita tipo MFI	53
5.3.1 Espectroscopia infrarroja FT – IR	53
5.3.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	54
5.4 Caracterización del material [BMIM][BF ₄] anclado en la zeolita tipo MFI.....	56
5.4.1 Análisis termogravimétrico (TGA)	56
5.4.2 Anclaje del IL a la zeolita	57
5.4.3 Espectroscopia infrarroja FT – IR	58
5.4.4 Difracción de Rayos X (DRX).....	59
6. CONCLUSIONES	61
7. RECOMENDACIONES.....	62
BIBLIOGRAFÍA.....	63

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades químicas y físicas del líquido iónico [BMIM][BF₄]21

Tabla 2. Características de las estructuras mesoporosas.23

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principales cationes de los líquidos iónicos	18
Figura 2. Aniones presentes en los líquidos iónicos	19
Figura 3. Estructura del líquido iónico [BMIM][BF ₄].....	22
Figura 4. Estructura básica de una zeolita.....	24
Figura 5. Ejemplo del proceso de formación de la estructura de una zeolita.....	26
Figura 6. Inmovilización de líquidos iónicos.....	30
Figura 7. Inmovilización de un IL a través del anión	31
Figura 8. Inmovilización del LI a través del catión.....	32
Figura 9. Espectro IR de la sílice mesoporosa sintetizada en el LIQS.....	43
Figura 10. Espectros Raman de SiO ₂	45
Figura 11. Patrón de DRX del SiO ₂ mesoporoso sintetizado en el laboratorio	46
Figura 12. Espectro IR del LI [EMIM][Cl].....	48
Figura 13. Material [EMIM][Cl] anclado a la sílice mesoporosa	48

Figura 14. Espectro Raman de [EMIM][Cl] anclado a SiO ₂	49
Figura 15. Micrografías SEM de SiO ₂ mesoporoso	50
Figura 16. Micrografías SEM de [EMIM][Cl] anclado en SiO ₂ mesoporoso	50
Figura 17. Espectro ²⁹ Si-RMN de SiO ₂ antes del anclaje	51
Figura 18. Espectro ²⁹ Si-RMN de SiO ₂ antes y después del anclaje	52
Figura 19. Posible cambio de estructura de la red de SiO ₂ de tipo Q4 a Q2	53
Figura 20. Espectro IR de la zeolita tipo MFI	54
Figura 21. Perfil de difracción de rayos X para zeolita tipo MFI	55
Figura 22. TGA de zeolita tipo MFI antes de serle anclado el IL	56
Figura 23. Montaje realizado para el anclaje de IL a la zeolita	57
Figura 24. Espectro IR de [BMIM][BF ₄] tomado de la literatura	58
Figura 25. Espectro IR de [BMIM][BF ₄] anclado a la zeolita tipo MFI	59
Figura 26. Perfil de DRX para el IL [BMIM][BF ₄] anclado a zeolita tipo MFI	60

RESUMEN

TÍTULO: CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y FISICOQUÍMICA DE LOS MATERIALES CLORURO DE 1-ETIL-3-METILIMIDAZOLIO [EMIM][Cl] ANCLADO A SÍLICE MESOPOROSA (SiO₂) Y TETRAFLUOROBORATO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO [BMIM][BF₄] SOPORTADO SOBRE ZEOLITA TIPO MFI.*

AUTOR: ORTIZ NAVARRO, María Natalia. **

PALABRAS CLAVES: Líquidos Iónicos, zeolita, caracterización.

Las sílices mesoestructuradas son materiales porosos, cuyo diámetro de poros está entre 2 y 50 nm, poseen elevada área superficial (>800 m² gr⁻¹), alta estabilidad hidrotérmica, son químicamente inertes y su toxicidad es nula, características que han demostrado ser de vital importancia en la industria farmacéutica (como transportadores de medicamentos y biosensores) ^[1]. De manera similar, las zeolitas son materiales microporosos cuyos diámetros de poro se encuentran entre 0,2 y 2 nm, poseen elevadas superficies específicas y alta estabilidad hidrotérmica^[2]. Son aluminosilicatos cuya estructura facilita su uso como tamices moleculares en la industria petroquímica y como catalizador amigable con el medio ambiente. Los materiales mesoporosos y nanoporosos se pueden emplear en catálisis, como fase activa o como soportes de otros materiales. Con base en lo anterior, se realizó la inmovilización de los líquidos iónicos (ILs) en soportes sólidos, específicamente en sílices mesoporosas y zeolitas, permitiendo reducir la cantidad de IL requerida para llevar a cabo procesos de deshidratación de bioetanol o desulfuración de diesel. El uso de este tipo de sistemas heterogéneos facilita la reutilización de los ILs.

Este trabajo presenta la caracterización estructural y fisicoquímica de los materiales cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio [EMIM][Cl] anclado a sílice mesoporosa (SiO₂) y tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF₄] soportado sobre zeolita tipo MFI. La evaluación de estos materiales en los procesos de deshidratación de bioetanol y desulfuración de diésel se llevará a cabo en un trabajo posterior. La caracterización estructural y fisicoquímica de los materiales obtenidos se realizó por diferentes técnicas espectroscópicas.

Los resultados de DRX e IR demostraron que los materiales sintetizados corresponden a estructuras cristalinas mesoporosas y nanoporosas y que los ILs fueron exitosamente anclados a los materiales, respectivamente.

*Proyecto de grado

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora: Luz Ángela Carreño Díaz

ABSTRACT

TITLE: STRUCTURAL AND PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF CHLORIDE 1-ETHYL-3-METHYL IMIDAZOLIUM ANCHORED TO MESOPOROUS SILICA AND TETRAFLUOROBORATE 1-BUTYL-3-METHYL IMIDAZOLIUM AND TETRAFLUOROBORATE 1-BUTYL-3-METHYL IMIDAZOLIUM SUPPORTED ON MFI ZEOLITE TYPE.*

AUTHOR: ORTIZ NAVARO, María Natalia. **

KEYWORDS: Ionic liquids, zeolite, characterization.

Mesostructured silica are porous materials, whose pore diameters are between 2 and 50 nm, with high surface area ($>800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), high hydrothermal stability, possess chemical inertness and non-toxicity; these characteristics have been proven to be of extreme importance in the pharmaceutical industry (as drug carriers and biosensors). Similarly, zeolites are microporous materials whose pore diameters are between 0,2 and 2 nm and have both high specific surfaces and hydrothermal stability. They are aluminosilicates, the structure facilitates its use as molecular sieves in the petrochemical industry and as environment friendly catalyst. Nanoporous and mesoporous materials can be used in catalysis, either as the active phase or as carriers for other materials. Based on the above, the immobilization of ionic liquids (ILs) was done using solid supports, specifically those made of mesoporous silica and zeolites, which can reduce the amount of IL required to carry out bioethanol dehydration or diesel desulfurization processes. The use of this kind of materials enables ILs to be reused.

In this work, the structural and physicochemical characterization of materials 1-ethyl-3-methyl imidazolium chloride [EMIM][Cl] anchored to mesoporous silica (SiO_2) and 1-butyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate [BMIM][BF_4] supported on MFI type zeolite is shown. The evaluation of these materials on bioethanol dehydration and diesel desulfurization processes will be addressed in another work. The structural and physicochemical characterization of the obtained materials was performed by different spectroscopic techniques.

The DRX and IR results showed that the synthesized materials correspond to crystal mesoporous and nanoporous structures, and that the ILs were successfully anchored to the materials, respectively.

* Final year project

**Faculty of Science. School of Chemistry. Director: Luz Ángela Carreño Díaz

INTRODUCCIÓN

Los ILs, son sales orgánicas estables termodinámicamente que se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente. Son disolventes considerados “verdes” debido a su baja presión de vapor, baja/nula toxicidad y capacidad de reutilización. Más aún, sus propiedades pueden ser variarse seleccionando el anión y catión constituyentes del IL, haciendo posible la preparación de ILs de menor toxicidad y mayor degradabilidad. Su uso como disolvente representa una alternativa a los disolventes orgánicos convencionales de alto costo económico y comunes efectos perjudiciales sobre el medio ambiente. El empleo de ILs se enmarca dentro del campo de la “Química Verde” que promueve el desarrollo e implementación de sustancias que garantizan una alta eficiencia a los procesos industriales disminuyendo al mismo tiempo el impacto ambiental.

Una de las aplicaciones de los ILs es como transportadores en destilaciones extractivas para la producción de bioetanol anhidro. El bioetanol puede ser utilizado como combustible o como aditivo de la gasolina comercial. Su obtención proviene principalmente de cultivos de caña de azúcar o maíz, pero, su uso como combustible requiere que éste sea anhidro. Los procesos industriales actuales de producción de etanol anhidro son de elevados costos económicos y energéticos ^[1].

Estudios realizados en nuestro laboratorio (Laboratorio de Investigación en Química Sostenible, LIQS) han demostrado que el empleo de IL en el proceso de destilación extractiva para la obtención de bioetanol anhidro es eficiente, consume menos energía que los procesos industriales actuales y además es amigable con el medio ambiente.

Dadas las dificultades de manejo de los líquidos por su alta viscosidad, la tendencia en esta área de investigación está orientada a su inmovilización sobre

materiales sólidos. Los ILs permiten ser inmovilizados, entre otros, sobre soportes en los materiales mesoporosos y zeolitas es servir como camino entre la superficie externa e interna del material, permitiendo el paso de sustancias a través del sistema poroso. Los materiales mesoporosos, se caracterizan por tener áreas superficiales grandes que permiten su utilización en aplicaciones catalíticas, soportes de otros materiales, adsorbentes de contaminantes y toxinas presentes en diversas sustancias.

En comparación con los IL puros, los líquidos iónicos inmovilizados sobre sólidos porosos ofrecen características adicionales que facilitan su recuperación y reutilización, además de reducir la cantidad de IL requerida para llevar a cabo procesos como la deshidratación de bioetanol o la desulfuración de combustibles entre muchas otras aplicaciones ^[1].

El objetivo de este trabajo, es realizar la caracterización estructural y fisicoquímica del material Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio [EMIM][Cl] anclado a sílice mesoporosa (SiO₂) empleando métodos espectrofotométricos, se espera que esta caracterización permita correlacionar sus propiedades físico-químicas con su comportamiento como agente extractor en el proceso de deshidratación de bioetanol. También se realizará la inmovilización del material tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF₄] sobre zeolita tipo MFI y su posterior caracterización para establecer si el anclaje ocurrió de manera efectiva. En nuestro laboratorio (LIQS), ya se han desarrollado trabajos que evalúan la eficiencia en la desulfuración de combustible diésel colombiano utilizando IL como el tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF₄], pero no se ha evaluado el comportamiento de estos mismos IL soportados sobre zeolitas, lo cual sería un precedente para nuevas investigaciones.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Emplear métodos espectrofotométricos para realizar la caracterización estructural y fisicoquímica de los materiales cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio [EMIM][Cl] anclado a sílice mesoporosa (SiO₂) y tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF₄] soportado sobre zeolita tipo MFI.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1.2.1 Caracterizar el material de sílice mesoporosa sintetizado en nuestro laboratorio con el fin de evaluar la calidad y pureza del mismo.

1.2.2 Caracterizar el material [EMIM][Cl] anclado a la sílice mesoporosa para determinar que efectivamente el proceso de inmovilización se haya llevado a cabo.

1.2.3 Caracterizar la zeolita tipo MFI sintetizada en el grupo de investigación en química estructural GIQUE.

1.2.4 Llevar a cabo el proceso de anclaje del líquido iónico [BMIM][BF₄] sobre la zeolita MFI.

1.2.5 Caracterizar el material [BMIM][BF₄] inmovilizado sobre la zeolita MFI y determinar si el proceso de anclaje ocurrió de forma efectiva.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 Líquidos iónicos: Definición, composición química y propiedades

2.1.1 Definición

Los líquidos iónicos son sales líquidas con bajas temperaturas de fusión. La estructura de los LIs de tipo imidazolio está constituida por un catión orgánico aromático con presencia de nitrógeno en su anillo y un anión poliatómico con iones asimétricos y voluminosos ^[2-4].

2.1.2 Composición química

Los líquidos iónicos están compuestos por un catión orgánico, los más comunes son los de tetraalquilamonio, tetraalquilfosfonio, N-alquilpiridina y N,N-dialquilimidazolio (Figura 1) y un anión poliatómico, como el hexafluorofostato, tetrafluoroborato, trifluoroacetado y triflato (Figura 2) ^[5].

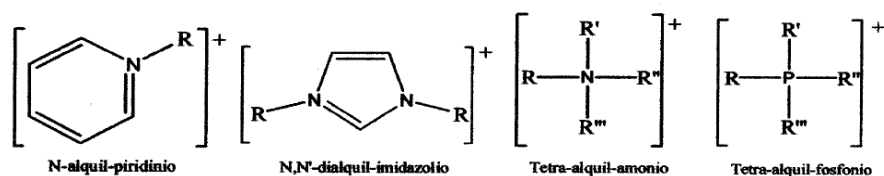


Figura 1. Principales cationes de los líquidos iónicos ^[6].

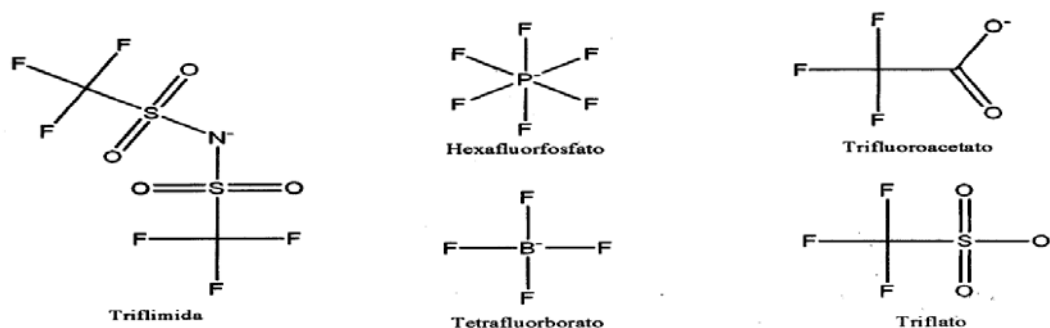


Figura 2. Aniones presentes en los líquidos iónicos ^[6].

Los diferentes aniones y cationes que pueden formar los líquidos iónicos dan la posibilidad de generar un gran número de estos, con propiedades muy distintas, que pueden ser usados en aplicaciones concretas.

2.1.3 Obtención de líquidos iónicos

Un método para la obtención de líquidos iónicos es la protonación de compuestos como aminas y fosfinas. Otra manera de obtenerlos es realizando síntesis en dos etapas: Inicialmente se produce la formación del catión que constituirá el líquido iónico (reacción de cuaternización), y la reacción de intercambio iónico que generará el producto deseado.

2.1.4 Propiedades de los líquidos iónicos ^[7,8]

La posibilidad de organizar de maneras distintas los aniones y cationes presentes en los líquidos iónicos, da la oportunidad de diseñar diferentes líquidos iónicos para determinadas aplicaciones. Entre sus propiedades se destacan:

- Baja presión de vapor
- Alta temperatura de vaporización
- Bajo punto de fusión

- Amplio intervalo de estabilidad térmica
- Estabilidad química
- Buenas propiedades electroquímicas
- Elevado poder de disolución
- Viscosidad elevada
- pH variable
- Densidad superior a la del agua
- Alta capacidad calorífica
- Estructura cristalina líquida
- Alta conductividad iónica
- No inflamable
- Baja toxicidad
- Reutilizables
- Buen disolvente

2.1.4.1 Solubilidad

La estructura química de los líquidos iónicos permite que puedan disolver compuestos orgánicos o inorgánicos. La solubilidad la determina la longitud de la cadena alquílica del catión imidazolio, la polaridad del líquido iónico se ve influenciada tanto por la longitud de la cadena del catión como por la naturaleza del anión ^[7].

2.1.4.2 Punto de fusión

El punto de fusión de los IL depende de la naturaleza del catión y del anión y de las interacciones que se puedan generar de la unión de estos dos ^[7]. En el caso de los IL usados en este trabajo, [EMIM][Cl] y [BMIM][BF₄], los puntos de fusión son 78 y -75 °C, respectivamente ^[9].

2.1.4.3 Estabilidad térmica

Son muy estables térmicamente, la temperatura en la que se descomponen térmicamente varía entre 250 y 400 °C ^[9].

2.1.4.4 Presión de vapor

La presión de vapor de los líquidos iónicos es muy baja, lo que les permite estar en estado líquido sin generar vapores a temperatura ambiente. Son catalogados como disolventes no volátiles. Su baja presión de vapor les permite actuar como agentes extractores en procesos de separación.

Uno de los líquidos iónicos empleados en este trabajo fue el tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF₄], la tabla 1 muestra sus propiedades químicas y físicas y la figura 3 su estructura ^[9].

Tabla 1. Propiedades químicas y físicas del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF₄] ^[9,10].

Propiedades químicas y físicas	
Punto de fusión	-75 °C
Masa molar	226.02 g/mol
Densidad	1.20 g/cm ³
Valor de pH	5 (H ₂ O, 20 °C)

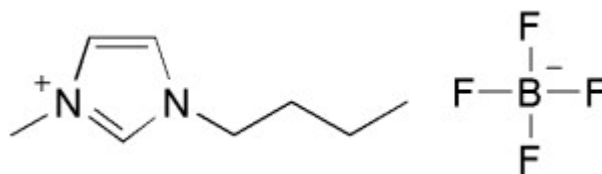


Figura 3. Estructura del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF₄]^[9].

2.2 Sílices mesoporosas y zeolitas: Definiciones y propiedades

2.2.1 Sílices mesoporosas

Una sílice mesoporosa es una forma de sílice con diámetros de poro entre 2 y 50 nm, los materiales silíceos son de naturaleza inorgánica (SiO₂) y se obtienen por policondensación de (Si-OH) del ácido silícico (H₄SiO₄). Estos materiales poseen una estructura sólida basada en un arreglo regular o irregular de canales definidos por paredes de sílice^[11,12].

Se caracterizan por poseer elevadas áreas superficiales y una gran capacidad de interaccionar con átomos, iones y moléculas de otras sustancias, lo cual les permite ser utilizadas en diferentes campos como: adsorción, catálisis, separación (cromatografía), intercambio iónico, microelectrónica, tecnología ambiental, encapsulación, entre otros. Su sistema poroso está constituido esencialmente por cavidades pseudo-esféricas conectadas entre sí por distintas configuraciones de poros, pero que se pueden describir como canales cortos.

Los materiales mesoporosos más conocidos están compuestos de sílice y alúmina que poseen poros finos de tamaño regular. Se pueden encontrar óxidos

mesoporosos de niobio, tantalio, titanio, cerio y circonio [13]. Los materiales mesoporosos pueden ser ordenados o desordenados en una mesoestructura. La tabla 2 muestra algunas características de las estructuras mesoporosas.

Tabla 2. Características de las estructuras mesoporosas.

Material	Estructura	Mecanismo	Tipo de poro
FSM-16	hexagonal plana	a partir de kanemita	canales
MCM-41	hexagonal plana	S ⁺ I ⁻	canales
MCM-48	cúbica bicontinua	S ⁺ I ⁻	canales
MCM-50	laminar	S ⁺ I ⁻	bicapa
HMS	hex. desordenado	S ⁰ I ⁰	canales
MSU	hex. desordenada	N ⁰ I ⁰	canales
KIT-1	3D desordenada	S ⁺ I ⁻	canales
SBA-1	cúbica	S ⁺ X ⁻ I ⁺	2 cavidades
SBA-2	Hexagonal 3D	S ⁺ I ⁻ geminal	cavidades/canales
SBA-3	hexagonal plana	S ⁺ X ⁻ I ⁺	canales
SBA-6	hexagonal 3D	S ⁺ I ⁻	2 cavidades
SBA-8	rómbica	S ⁺ I ⁻ geminal	?
SBA-11	cúbica	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	?
SBA-12	hexagonal 3D	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	cavidades/canales
SBA-14	cúbica	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	?
SBA-15	hexagonal plana	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	canales
SBA-16	cúbica 3D	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	cavidades/canales

2.2.2 Zeolitas [14,15]

Las zeolitas son minerales aluminosilicatos microporosos que destacan por su capacidad de hidratarse y deshidratarse reversiblemente. Se denomina Zeolita (del griego, zein, 'hervir', y lithos, 'piedra'), a un conjunto de minerales que comprenden silicatos aluminicos hidratados de metales alcalinos y alcalinotérreos, mejor conocidos como aluminosilicatos, es decir, que están constituidos por átomos de aluminio, silicio, hidrógeno y oxígeno. Es importante saber cómo se relacionan estos elementos y cómo están distribuidos en el espacio, pues

dependiendo de la forma en que los átomos se ordenen, es decir su estructura, se obtienen compuestos con diferentes aplicaciones.

Una zeolita está caracterizada por una estructura de tetraedros enlazados que contienen cavidades en forma de canales y cajas que comúnmente están ocupadas por moléculas de agua y cationes.

La estructura básica de una zeolita (ver figura 4) muestra los átomos de silicio rodeados por 4 átomos de oxígeno; el Al^{3+} está reemplazando al Si^{4+} , creando una deficiencia de cargas positivas o un aumento de cargas negativas que están siendo compensadas por los cationes de intercambio Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , y Na^+ , para mantener el equilibrio en la red de la zeolita. También se observa en el interior de la red el agua zeolítica. Los cationes intercambiables pueden desprenderse fácilmente e intercambiarse con cationes selectivos de su entorno ^[16].

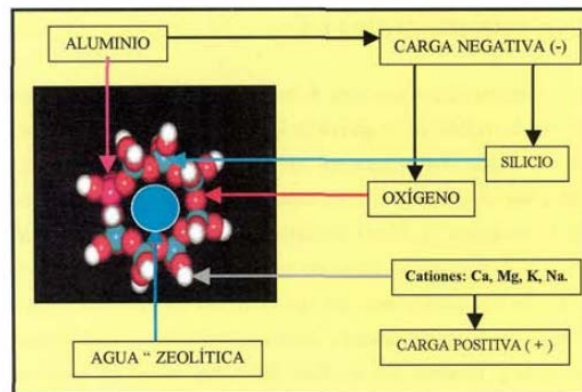


Figura 4. Estructura básica de una zeolita ^[17].

En las zeolitas la unidad estructural básica o "unidad primaria de construcción" es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central, generalmente de Si o Al.

Estos tetraedros (unidad fundamental) se enlazan por sus átomos de oxígeno originando estructuras poliédricas (poliedros simples) que constituyen las estructuras secundarias. Finalmente, estos poliedros se unen formando las estructuras terciarias más o menos complejas. Las diferentes formas de coordinación de los tetraedros, así como la relación silicio/aluminio originan los distintos tipos de zeolitas. En este proceso, se van formando cavidades o canales de distinto tamaño, donde se alojan cationes y moléculas de agua, que están conectados entre sí por medio de aberturas o poros de dimensiones constantes. Cada átomo de aluminio que sustituye isomórficamente a uno de silicio proporciona una carga negativa, la cual se neutraliza con las cargas positivas que aportan los cationes ^[17].

El proceso descrito se presenta en la figura 5.

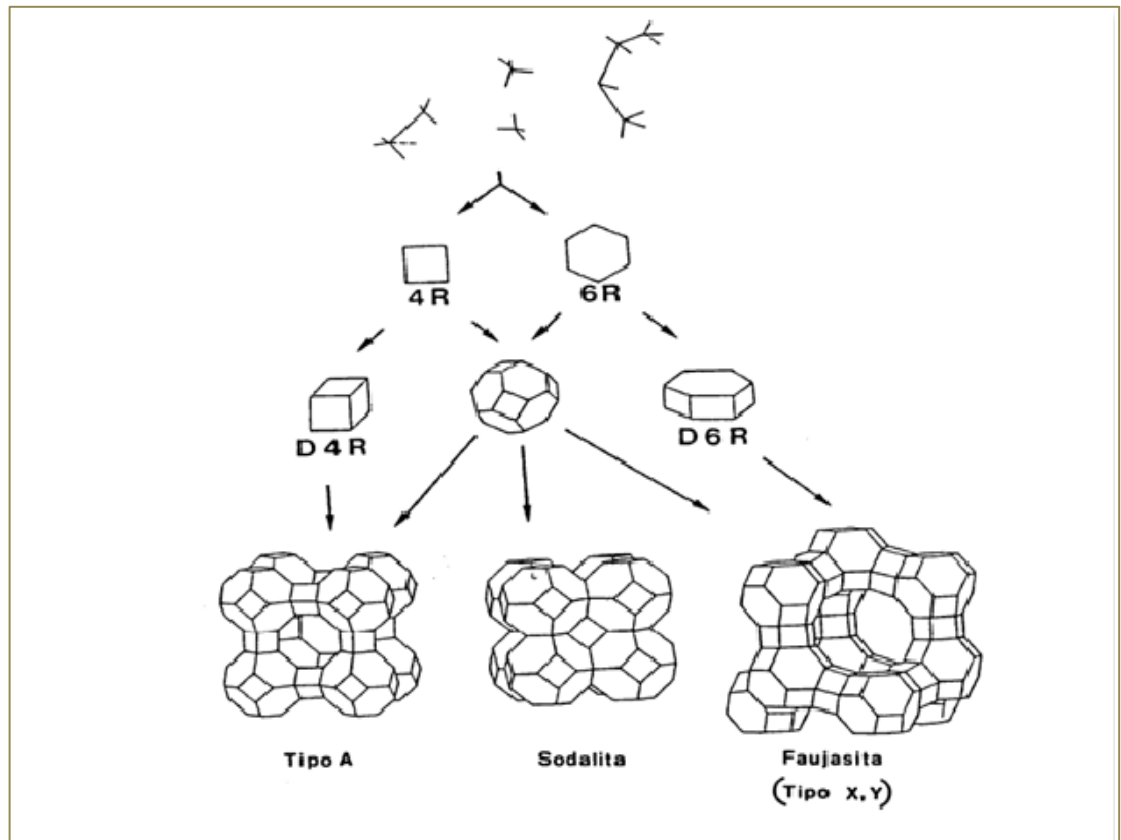


Figura 5. Ejemplo del proceso de formación de la estructura de una zeolita ^[17].

2.2.3 Propiedades de las zeolitas ^[17,18]

Las propiedades más relevantes de las zeolitas naturales son: porosidad, capacidad de adsorción e intercambio iónico.

a) Porosidad: Las zeolitas contienen canales y cavidades regulares y uniformes de dimensiones moleculares (3 a 13 nm) que son medidas similares a los diámetros cinéticos de una gran cantidad de moléculas. Este tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande con relación a su superficie externa.

b) Adsorción: La superficie de los sólidos es una región singular, que es responsable o al menos condiciona muchas de sus propiedades. Los átomos que se encuentran en ella no tienen las fuerzas de cohesión compensadas, como ocurre en los átomos situados en el seno del sólido que es, en definitiva, responsable de las propiedades de adsorción de los sólidos. A distancias suficientemente grandes, no existe una interacción apreciable entre una molécula acercándose a una superficie, por lo tanto, la energía de este sistema es próxima a cero. A medida que la molécula se acerca a la superficie la energía del sistema comienza a disminuir debido a que las fuerzas de cohesión de los átomos de la superficie empiezan a verse compensadas. En otras palabras, el potencial de adsorción origina una fuerza atractiva que provoca el acercamiento de la molécula a la superficie. Cuando la distancia entre la superficie y la molécula libre comienza a disminuir, las fuerzas de repulsión (debidas a la proximidad de las capas de electrones de los átomos de la superficie con los átomos de la molécula libre) comienzan a ser importantes. Por lo tanto, existe una distancia para la cual la energía del sistema es mínima. La alta eficiencia de adsorción de las zeolitas está relacionada a la gran superficie interna que esta posee.

c) Intercambio iónico: La propiedad de Intercambio Iónico (I.I.) se ha observado en minerales silicatos cristalinos como arcillas, feldespatos y zeolitas. Se considera una propiedad intrínseca de estos minerales pues es el producto de la sustitución isomórfica de los átomos de silicio de su estructura cristalina por otros átomos. En el caso de las zeolitas esta sustitución ocurre por átomos tetravalentes de aluminio lo que produce una carga neta negativa en la estructura que se compensa por cationes fuera de ella. Estos cationes son intercambiables, de ahí la propiedad intrínseca de I.I. que también es una manifestación de su naturaleza de estructura cristalina microporosa, pues las dimensiones de sus cavidades y de los cationes que se intercambian determinan el curso del proceso.

El comportamiento de I.I. en las zeolitas depende de varios factores que determinan una mayor selectividad en las zeolitas a determinados cationes: naturaleza de los cationes en solución, temperatura, concentración de los cationes en solución, aniones asociados con los cationes en solución, solvente – agua, solvente orgánico, estructura de la zeolita – topología de la red y densidad de la carga de red.

2.3 Aplicaciones ^[19]

La propiedad de adsorción y el intercambio iónico son las principales características que las hacen tan útiles en varios campos. Existen tres usos de zeolitas en la industria: catálisis, separación de gases e intercambiador de iones

También se han utilizado como catalizadores de oxidación. Las reacciones tienen lugar dentro de los poros de la zeolita, lo que permite un mayor grado de control del producto.

Las principales aplicaciones industriales son: refinamiento del petróleo, producción de fuel e industria petroquímica. Actualmente las zeolitas sintéticas son los catalizadores más importantes en la industria petroquímica.

- Absorción: Esto incluye aplicaciones en secado, purificación y separación; pueden remover agua a presiones parciales muy bajas y son un desinfectante muy efectivo, con capacidad de más de un 25% en peso con agua. Pueden extraer químicos orgánicos volátiles de las corrientes de aire, separar isómeros y mezclar gases; la estructura porosa de las zeolitas puede utilizarse como ‘tamiz’ para moléculas con cierto tamaño permitiendo su entrada en los poros.

- Agricultura: La zeolita mantiene el suelo aireado y con un nivel de humedad que favorece los cultivos por lo que los costos de irrigación disminuyen.
- Separación de hidrocarburos: Se puede elegir un tipo de zeolita con un diámetro tal, que pueda separar distintos hidrocarburos, este proceso se lo usa especialmente a la hora de separar isómeros.
- La conversión de materiales plásticos de naturaleza poliolefínica mediante catalizadores zeolíticos se hace posible el trabajar a temperaturas inferiores que las correspondientes al craqueo puramente térmico, obteniéndose mezclas de hidrocarburos con aplicaciones comerciales.
- Acuicultura: Las zeolitas se pueden usar en distintos pasos en el proceso de purificación y/o aireación; como material de soporte para bacterias; como medio filtrante para la extracción de sólidos y partículas de suspensión y la extracción de iones no deseados al mismo tiempo.
- Productos domésticos: Se relacionan principalmente con el olor y absorción de líquidos. Una gran variedad de gases incluido el formaldehído, sulfuro de hidrogeno, se ha demostrado que pueden ser absorbidos por la zeolita.
- Nutrición de animales: La zeolita presente en el sistema digestivo de los animales absorbe una parte de los nutrientes ingeridos en sus cavidades, reteniéndolos por un poco cierto tiempo y, posteriormente, los van dosificando poco a poco razón por la cual el animal aprovecha y lo que come.

- Tratamiento de aguas: La zeolita sustituye medios filtrantes convencionales como arena y antracita, debido a que por su estructura porosa permite filtrar partículas hasta 5 micras de tamaño, en comparación de los medios filtrantes convencionales que filtran partículas hasta 15 micras, además se utiliza para la reducción de olores en plantas de tratamientos de aguas residuales. La zeolita también se utiliza como ablandadora de agua aprovechando su capacidad de intercambiador iónico.

2.4 Inmovilización de líquidos iónicos en sólidos porosos

Se han desarrollado diferentes métodos para la inmovilización de líquidos iónicos. Los líquidos iónicos se pueden unir a una superficie ya sea mediante enlaces covalentes o en formando fases líquidas soportas. El proceso de inmovilización tiene como objetivo transferir las propiedades del líquido iónico a un material sólido poroso ^[20]. Al inmovilizar el LI se cambia la longitud de las cadenas del catión inorgánico y sus propiedades pueden mejorar.

La inmovilización de líquidos iónicos puede llevarse a cabo de diferentes maneras. Por este motivo después de realizar el anclaje del líquido iónico al sólido poroso se clasifica de acuerdo a la interacción entre los componentes del líquido iónico y el material del soporte ^[17], como muestra la figura 6.

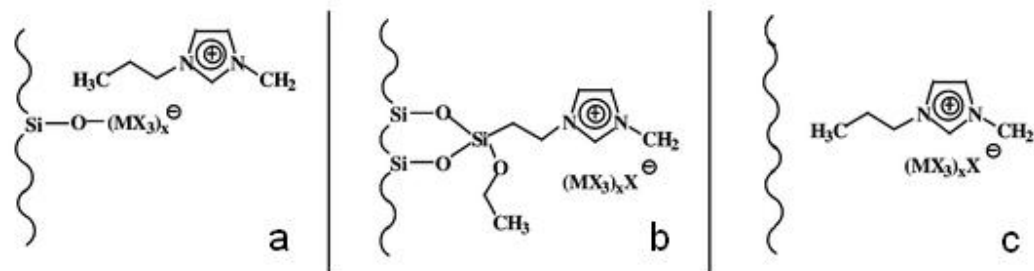


Figura 6. Inmovilización de líquidos iónicos ^[17]. a) Inmovilización a través del anión. b) Inmovilización a través del catión. c) IL sin inmovilizar.

2.4.1 Inmovilización a través del anión

La forma más fácil para la preparación de un líquido iónico inmovilizado es la adición de un líquido a un soporte sólido, por el método de humedad incipiente, consiste en añadir lentamente el líquido iónico al material de soporte hasta que este último pierda la apariencia de un polvo seco. El exceso de líquido se separa después por medio de extracción de Soxhlet ^[19].

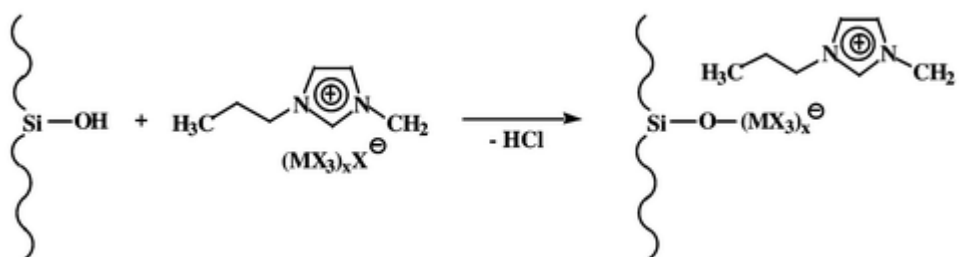


Figura 7. Inmovilización de un IL a través del anión ^[17].

2.4.2 Inmovilización a través del catión

En este método los haluros orgánicos que contienen el catión del líquido iónico se “injertan” en la superficie del soporte. Y posteriormente se añade el haluro de un metal.

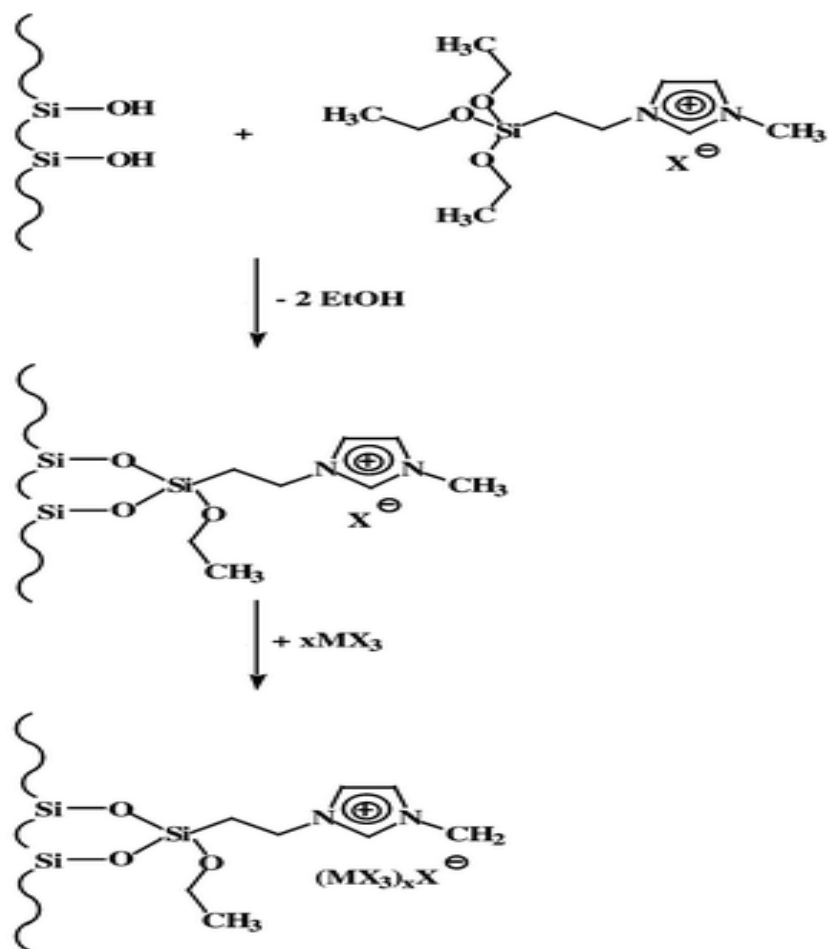


Figura 8. Inmovilización del IL a través del catión ^[17].

2.5 Técnicas de Caracterización

2.5.1 Difracción de Rayos X (DRX) ^[21]

La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. Al incidir en el material, parte de este haz se dispersa en todas las direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto. Sin

embargo, el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la ecuación:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta$$

Ecuación 1. Ley de Bragg

Generalmente, esta técnica se emplea en la determinación de fases cristalinas. En el caso de materiales amorfos, como es el caso de los materiales mesoestructurados, la disposición regular de los poros produce reflexiones que se manifiestan como señales a bajos ángulos de difracción. Por ello, por ejemplo, los materiales periódicos mesoporosos organosilícicos con mesoestructuras tipo SBA-15 de simetría $p6mm$ muestran unos difractogramas fácilmente identificables debido al ordenamiento bidimensional de sus canales, proporcionando únicamente reflexiones $hk0$. Esta técnica permite evaluarlo mediante la medida de la relación de intensidades de las señales de difracción d_{100} y d_{110} , siendo mayor el orden de la estructura analizada cuanto mayor sea la relación I_{110}/I_{100} . Así mismo, estos análisis junto con la ley de Bragg permiten el cálculo de la distancia interplanar en la dirección cristalográfica (100), calculándose a partir de ella el valor de la celda unidad a_0 , este valor representa la distancia entre los centros de dos poros contiguos en esa dirección la cual, si se combina con el parámetro d_p (diámetro de poro) obtenido por los análisis de adsorción de nitrógeno, permite determinar el grosor de pared.

2.5.2 Fluorescencia de rayos X (FRX) [22]

Es una técnica de muestreo no destructiva relativamente nueva, que reconoce un gran número de elementos químicos (no compuestos químicos) y presenta los

resultados en tiempo real, permitiendo decidir la necesidad de muestreo adicional ante resultados analíticos no concluyentes.

El fenómeno de fluorescencia de rayos X se puede describir en dos etapas: a) Excitación y b) Emisión.

a) Excitación

Si se considera un sistema en su estado fundamental, es decir de menor energía, al aplicarse una energía de una magnitud suficiente, ésta puede ser absorbida por el sistema, pasando éste a un estado de mayor energía o estado excitado debido a la salida de electrones del átomo. A la excitación producida por rayos X que provienen del tubo de rayos X, se le llama radiación primaria o fotones de rayos X primarios.

b) Emisión

Los estados excitados son inestables, y el átomo tiende a volver a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones desde los niveles más externos hacia los niveles más internos, para ocupar los huecos producidos. Este proceso produce desprendimiento de energía en forma de radiación de rayos X secundaria llamada fluorescencia de rayos X.

La medida de la radiación emitida por el sistema es la base de la Fluorescencia de rayos-X. La longitud de onda (λ) de la radiación emitida dependerá de la diferencia de energía entre los dos niveles involucrados en la transición electrónica ($K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$,...). La λ del fotón emitido se correlaciona con la energía de acuerdo a la ecuación $E = hc/\lambda$, donde h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz.

Al ser las energías de los distintos niveles atómicos características de cada tipo de átomos, la radiación X emitida será característica para cada elemento, y en principio, no dependerá de la sustancia química en la que se encuentre, ya que en general, estas radiaciones están originadas por transiciones entre los niveles electrónicos internos, cuyas energías no se ven afectadas por el tipo de enlace existente.

2.5.3 Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

La espectrometría infrarroja se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional.

Si la molécula recibe luz con la misma energía de esa vibración, entonces la luz será absorbida si se dan ciertas condiciones. Para que una vibración aparezca en el espectro infrarrojo, la molécula debe someterse a un cambio en su momento dipolar durante la vibración. En particular, una aproximación de Born-Oppenheimer y aproximaciones armónicas; es decir, cuando el hamiltoniano molecular correspondiente al estado electrónico estándar puede ser aproximado por un oscilador armónico cuántico en las cercanías de la geometría molecular de equilibrio, las frecuencias vibracionales de resonancia son determinadas por los modos normales correspondientes a la superficie de energía potencial del estado electrónico estándar ^[23].

2.5.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) utiliza un haz enfocado de electrones de alta energía para generar una variedad de señales en la superficie de las muestras sólidas. Las señales que se derivan de las interacciones electrón-muestras revelan información acerca de la muestra incluyendo la morfología externa (textura), composición química, y la estructura cristalina y la orientación de los materiales que componen la muestra. En la mayoría de las aplicaciones, los datos se recogen en un área seleccionada de la superficie de la muestra, y una imagen de 2 dimensiones se genera que muestra las variaciones espaciales en estas propiedades. Las áreas que van desde aproximadamente 1 cm a 5 micras de ancho se pueden obtener imágenes en el modo de exploración utilizando técnicas convencionales SEM (resolución espacial de 50 a 100 nm). El SEM también es capaz de realizar análisis de ubicaciones de los puntos seleccionados en la muestra; este enfoque es especialmente útil en determinaciones de composiciones químicas cualitativas o semi-cuantitativamente, estructuras cristalinas y las orientaciones cristalinas ^[24].

2.5.5 Resonancia magnética nuclear en estado sólido de ²⁹Si

La extensa aplicación de las técnicas de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) para proporcionar detalles de estructuras y dinámicas moleculares se basa sobre todo en la posibilidad de obtener espectros de alta resolución. Este tipo de espectros se definen como aquéllos en los que se reflejan distintos detalles de la estructura molecular o cristalina para regiones específicas y/o patrones específicos en el espectro, es decir, detalles que son distinguibles con las características disponibles de dispersión y anchuras de bandas espectrales.

Los experimentos de un único pulso en la frecuencia de los núcleos del átomo que se pretende estudiar son los más sencillos. Este tipo de estudios consiste en generar un pulso de magnetización en un ángulo de 90° ($\pi/2$) durante un periodo de tiempo de varios microsegundos para luego registrar la radiación electromagnética emitida por los núcleos al relajarse y recuperar el estado inicial. A partir de la señal registrada (Free Induction Decay, FID) se obtiene el espectro correspondiente mediante el tratamiento matemático adecuado (transformada de Fourier principalmente) ^[25].

3. ESTADO DEL ARTE

Los líquidos iónicos han despertado un gran interés en los últimos años. Existen diversos estudios sobre el uso de líquidos iónicos en procesos químicos como medio de reacción y en aplicaciones electroquímicas. En las últimas los ILs actúan como electrolitos que muestran una mayor seguridad y eficiencia en las baterías de litio, celdas solares y supercondensadores. En la producción de polímeros y biopolímeros se usan como disolventes. También son usados en procesos de separación gracias a sus propiedades de disolución, algunos de estos actúan como transportadores en destilaciones extractivas como etanol-agua. Y en reacciones de desulfuración de combustibles fósiles.

Pero debido a su alto costo hacen muy poco probable su aplicación a escala industrial. El anclaje covalente de una molécula organometálica a la cadena del líquido iónico (generalmente en la parte catiónica) para la producción de líquidos iónicos funcionalizados y la inmovilización covalente de líquidos iónicos en un soporte sólido en el que la capa de líquido iónico actúe como solvente del catalizador son alternativas que generan sistemas catalíticos estables y disminuyen la cantidad del líquido iónico, reduciendo así considerablemente su costo. Estas dos alternativas dan lugar a materiales híbridos conocidos como Supported Ionic Liquid Phase (SILP).

Las aplicaciones más recientes de éstos materiales híbridos son en procesos catalíticos y procesos de separación, en procesos catalíticos, en reacciones de hidroformilación, hidrogenación y acoplamiento de carbono. En procesos de separación se utilizan para absorber gases en hidrodesulfuración, donde el SO_2 puede ser absorbido por el SILP. Lee y col, estudiaron la posibilidad de absorber SO_2 con distintos líquidos iónicos, el catión imidazolio hacia parte de los ILs

empleados. Los resultados de este trabajo muestran, que el enlace formado por el SO_2 con los líquidos iónicos [BMIM][OAc] y [BMIM][Cl] se realiza de manera correcta.

Algunos trabajos publicados relacionados con inmovilización de líquidos iónicos en sólidos porosos se relacionan y analizan enseguida:

En el 2001 M.H. Valkenberg y colaboradores realizaron un trabajo titulado “Immobilisation of chloroaluminate ionic liquids on silica materials”, donde se hace una descripción de dos formas para inmovilizar el IL sobre una sílice ^[26]. En ese mismo año M. H. Valkenberg, C. de Castro y W.F. Holderich realizaron un estudio muy completo titulado “Immobilisation of ionic liquids on solid supports”, en el cual se reportan distintas rutas o métodos para lograr la inmovilización del IL en el sólido poroso, además se muestran las diferentes técnicas espectroscópicas para su caracterización ^[27].

Un estudio más reciente fue reportado en el año 2010, en el cual se realizó la inmovilización de ILs, con el fin de utilizar el material obtenido en catálisis heterogénea y S. Ntais, A.M. Moschovi, V. Dracopoulos y colaboradores, sintetizaron y caracterizaron el líquido iónico TFSI inmovilizado en una zeolita tipo NaY ^[28].

Durante el último año Zhang-Mi-Li y colaboradores han utilizado zeolitas como soporte de ILs, con el propósito de utilizar estos materiales como catalizadores heterogéneos eficientes y renovables ^[29].

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Sílice mesoporosa y [EMIM][Cl]

4.1.1 Caracterización de la sílice mesoporosa

Se realizó una caracterización por fluorescencia de rayos X (FRX) con el fin de conocer la composición química del material mesoporoso. Para el análisis cuantitativo se realizaron curvas de calibración mediante el método QUANT-EXPRESS (Parámetros Fundamentales) en un espectrómetro secuencial de FRX de longitud de onda dispersiva de 4 kW marca BRUKER modelo S8 TIGER. Con un detector de centelleo (elementos pesados) y flujo (elementos livianos), se utilizó como fuente de rayos-X un tubo de rodio (Rh), con un goniómetro de alta precisión para ángulos theta y 2-theta. A la muestra se le realizó tamizado.

La caracterización por espectroscopia infrarroja (IR) se realizó con una celda ATR en la cual se introdujo la muestra para la toma del espectro. La medición por espectroscopia IR se realizó en un espectroscopio BRUKER.

Para obtener información química y estructural del material se empleó espectroscopia Raman. La caracterización por espectroscopia Raman se realizó en un el equipo LabRam HR Evolution. HORIBA Scientific (YOBIN IVON). Rango de adquisición: 50-4000 cm^{-1} . Láseres: 532 nm, 473 nm y 785 nm.

4.1.2 Caracterización del material [EMIM][Cl] anclado a la sílice mesoporosa

La muestra fue pulverizada en un mortero de ágata y llevada a un tamaño de 38 μm (400 mesh). El espécimen seleccionado de la muestra fue montado en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal.

El análisis de DRX para la muestra del material [EMIM][Cl] anclado a la sílice mesoporosa se realizó en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci, con un voltaje de 40 kV, corriente 30 mA, una rendija de divergencia de 0,6 mm, rendijas Soller Primario 2.5, muestreo 0.01526° 2-theta, rango de medición $3.5 - 70^\circ$ 2-theta, radiación $\text{CuK}\alpha 1$, filtro de Ni, detector lineal LynxEye, realizando un barrido a pasos, con un tiempo de muestreo de 0.4 segundos. A la muestra no se le realizó ningún tipo de tratamiento previo.

En la caracterización por IR, se utilizó una celda ATR en la cual se introdujo la muestra para la toma del espectro. La medición se realizó con un espectroscopio BRUKER.

Se realizó la caracterización mediante espectroscopia Raman usando el mismo equipo descrito en el numeral **4.1.1**.

El análisis de la muestra por espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear se realizó en el espectrómetro RMN Bruker Advance III 400 MHz, se obtuvieron varios espectros de silicio-29 (^{29}Si), los cuales permitieron verificar la presencia de silicio en la muestra, además de determinar la estructura molecular del material mesoporoso.

La morfología del material mesoporoso se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con amplificaciones de 100x, 400x, 2000x, 30000x aplicando un potencial de 10.00 kV.

4.2 Zeolita MFI y líquido iónico [BMIM][BF₄]

4.2.1 Caracterización de la zeolita tipo MFI

Se realizaron caracterizaciones mediante espectroscopía IR y DRX (equipos y condiciones descritos en el numeral **4.1.2**).

4.2.2 Caracterización del material [BMIM][BF₄] anclado en la zeolita tipo MFI

Previamente a la inmovilización del líquido iónico [BMIM][BF₄] sobre la zeolita tipo MFI, se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) para determinar a qué temperatura se eliminaba el gas completamente de ésta. Sabiendo esto, la zeolita fue desgasificada al vacío y, posteriormente, en el mismo recipiente se añadió IL manteniendo una proporción IL:MFI 1:1. La mezcla se mantuvo en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente.

El producto obtenido se analizó por DRX bajo las siguientes condiciones: muestra a T ambiente y después de someterla a dos procesos de secado (60 °C, 24 h y 500 °C, 3 h para eliminar humedad y exceso de IL, respectivamente). Las condiciones para la toma de los difractogramas fueron descritas en el numeral **4.1.2**. Se le midió el espectro IR a la segunda muestra (la secada a 60°C).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización de la sílice mesoporosa

5.1.1 Caracterización por IR

La obtención de la sílice mesoporosa se confirmó mediante FRX e IR. En el espectro IR (figura 9; Anexo A) aparecen los picos característicos del SiO₂ en 1051.94, 791,22 y 444.86 cm⁻¹, correspondientes a estiramiento Si-O-Si, flexión Si-O y deformación Si-O por fuera del plano, respectivamente. Así mismo se observa presencia de una pequeña cantidad de agua en 3381.45 cm⁻¹ [30].

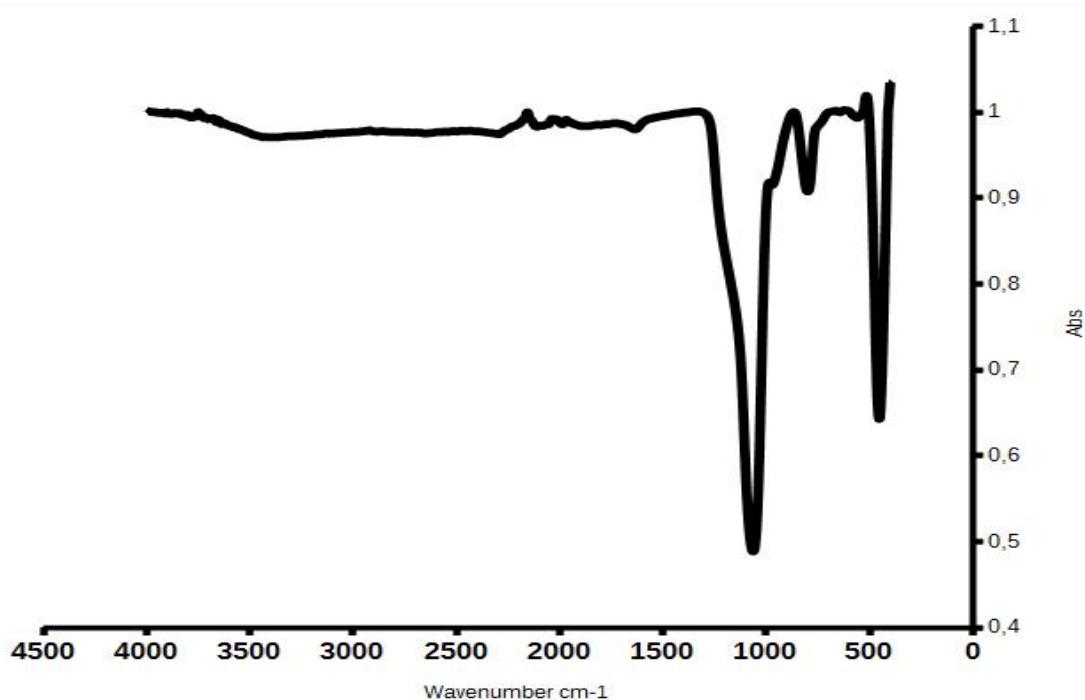


Figura 9. Espectro IR de la sílice mesoporosa sintetizada en el laboratorio LIQS.

5.1.2 Caracterización por FRX

El análisis FRX se hizo para corroborar la presencia de Si. En éste (Anexo B) se obtuvo 44.7% de Si (el porcentaje restante corresponde a O y a ciertas trazas metálicas), lo cual concuerda razonablemente con el valor teórico de 46.7% para SiO₂ puro.

5.1.3 Caracterización por espectroscopia Raman

Los espectros de dos muestras de sílice fueron tomados, la sílice sintetizada en nuestro laboratorio LIQS y una muestra de referencia (figura 10).

En los espectros Raman las señales para el SO₂ son de baja intensidad cuando se comparan con FTIR ya que en esta estructura hay cambio en el momento dipolar por efecto de la radiación infrarroja, se aprecia una banda débil a 791 cm⁻¹ propia del enlace Si-O sin embargo es evidente la presencia de los mismos picos tanto para la muestra sintetizada en nuestro laboratorio como para la obtenida comercialmente.

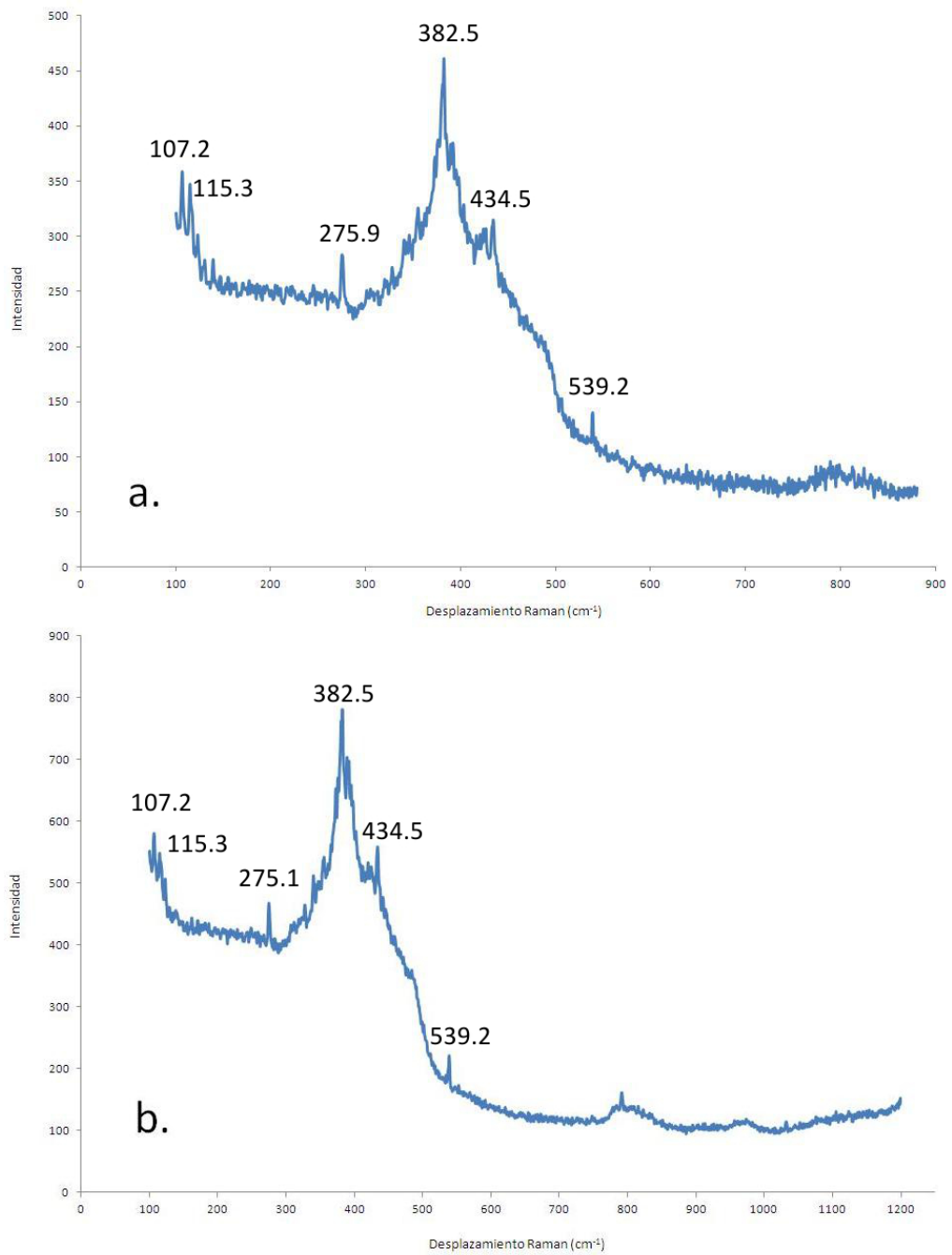


Figura 10. Espectros Raman de SiO₂. a) Muestra sintetizada en el laboratorio. b) Muestra comercial. La posición casi idéntica de los picos permite asegurar la obtención de SiO₂ mesoporoso.

5.2 Caracterización del material [EMIM][Cl] anclado a la sílice mesoporosa

5.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

A continuación se muestra el perfil de difracción de rayos-X del IL anclado a SiO_2 . En éste es evidente la presencia de SiO_2 amorfo, el cual se pudo comparar con el reportado en un estudio anterior (figura 11) ^[31].

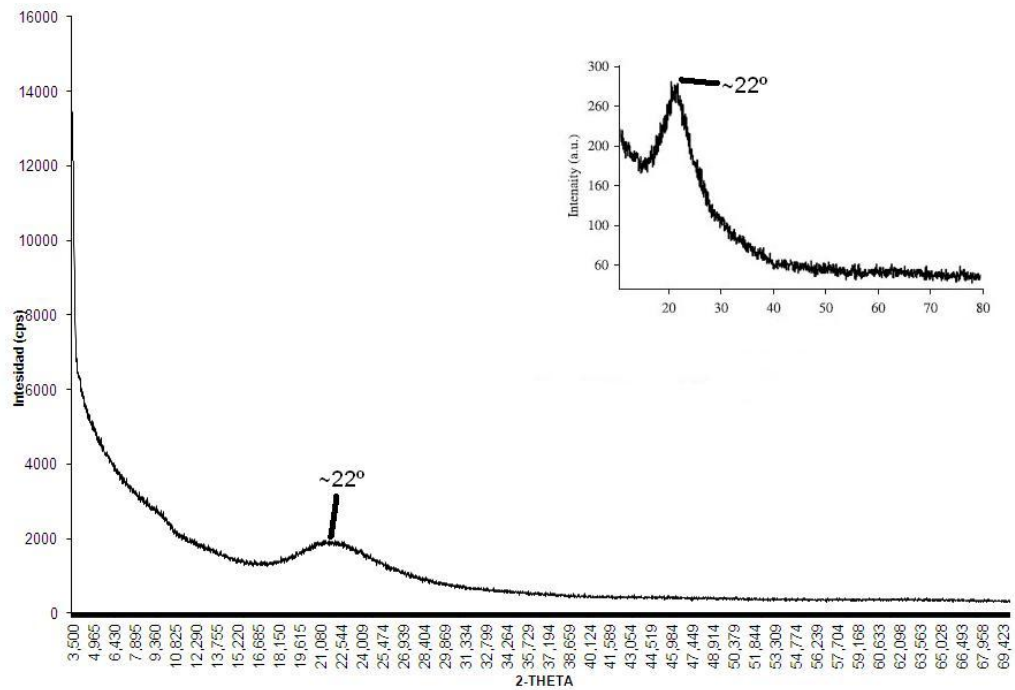


Figura 11. Patrón de DRX del SiO_2 mesoporoso sintetizado en el laboratorio. El inserto muestra el perfil de DRX tomado de la literatura ^[31].

El único pico observable alrededor de 22° es el característico del SiO_2 amorfo. A pesar de tener anclado el IL, éste no es visible en este tipo de análisis precisamente por encontrarse en estado líquido, sin embargo, su anclaje al SiO_2 puede verificarse mediante IR.

5.2.2 Espectroscopia infrarroja FT – IR

En los espectros IR (figuras 9, 12 y 13) se puede observar el SiO_2 , IL e IL anclado a SiO_2 , respectivamente. La figura 12 muestra el espectro IR del IL en donde los picos corresponden al estiramiento de C-H de CH_3 y CH_2 de alcano (3089.79 cm^{-1}), estiramiento C=C de alqueno (1635.88 , 1568.97 y 1454.99 cm^{-1}), estiramiento de C-N de amina (1089.75 cm^{-1}), flexión C-H de alqueno (909.83 cm^{-1}) y flexión HC=CH fuera del plano (709.17 , 648.18 y 618.32 cm^{-1}). De la figura 13 se puede apreciar la aparición de un grupo de picos alrededor de 1627.50 cm^{-1} correspondientes a estiramiento C=C de alqueno, un pico en 1054.70 cm^{-1} debido a un solapamiento de los picos de estiramiento C-N del IL y estiramiento Si-O-Si de la sílice, un grupo de picos entre 692.57 y 794.42 cm^{-1} correspondientes al solapamiento entre el movimiento de flexión fuera del plano HC=CH del IL y la flexión Si-O y finalmente un pico en 443.04 cm^{-1} debido al movimiento de deformación de Si-O fuera del plano ^[30].

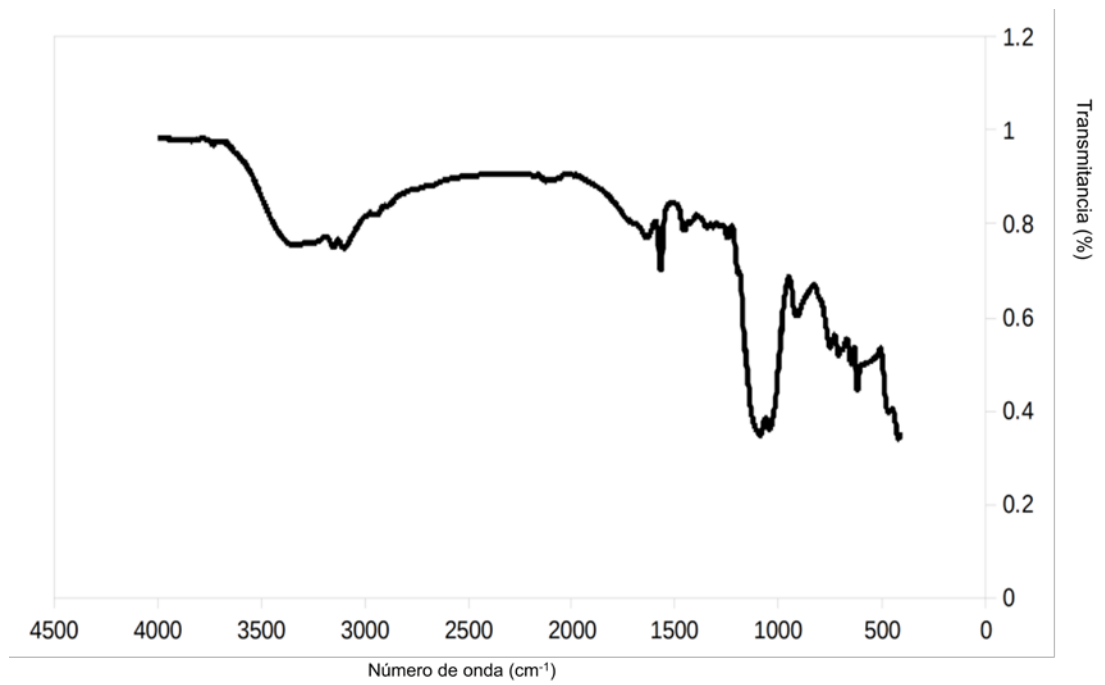


Figura 12. Espectro IR del LI [EMIM][Cl], tomado en el laboratorio de Química Instrumental. UIS

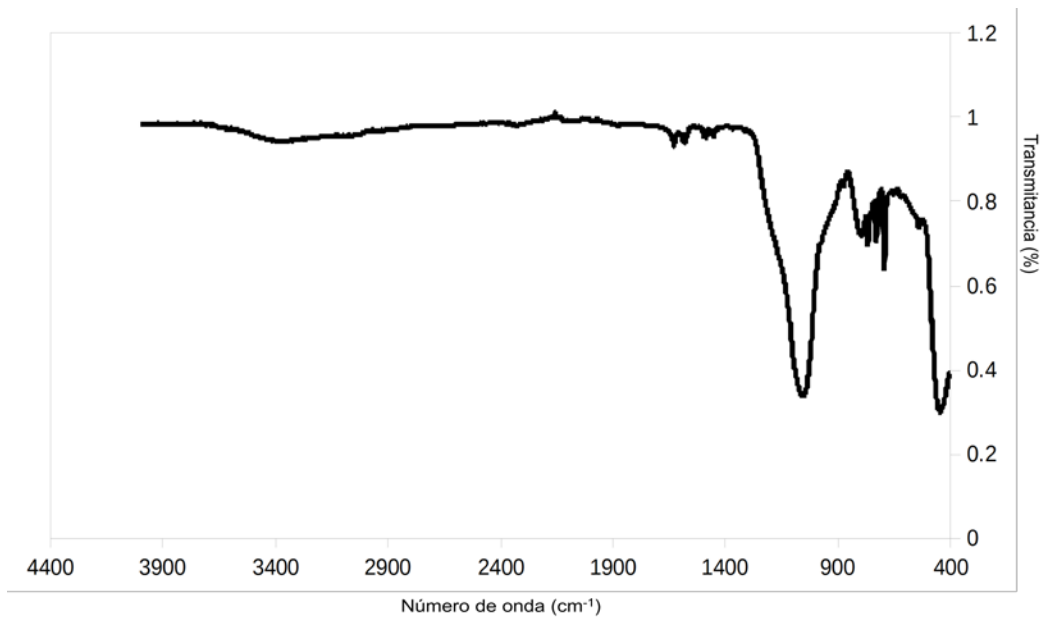


Figura 13. Material [EMIM][Cl] anclado a la sílice mesoporosa.

5.2.3 Espectroscopia Raman

El espectro Raman tomado después de anclar el IL a la sílice (figura 14) demuestra la aparición de los picos característicos del IL junto con los de la sílice (vistos en el numeral 5.1.3).

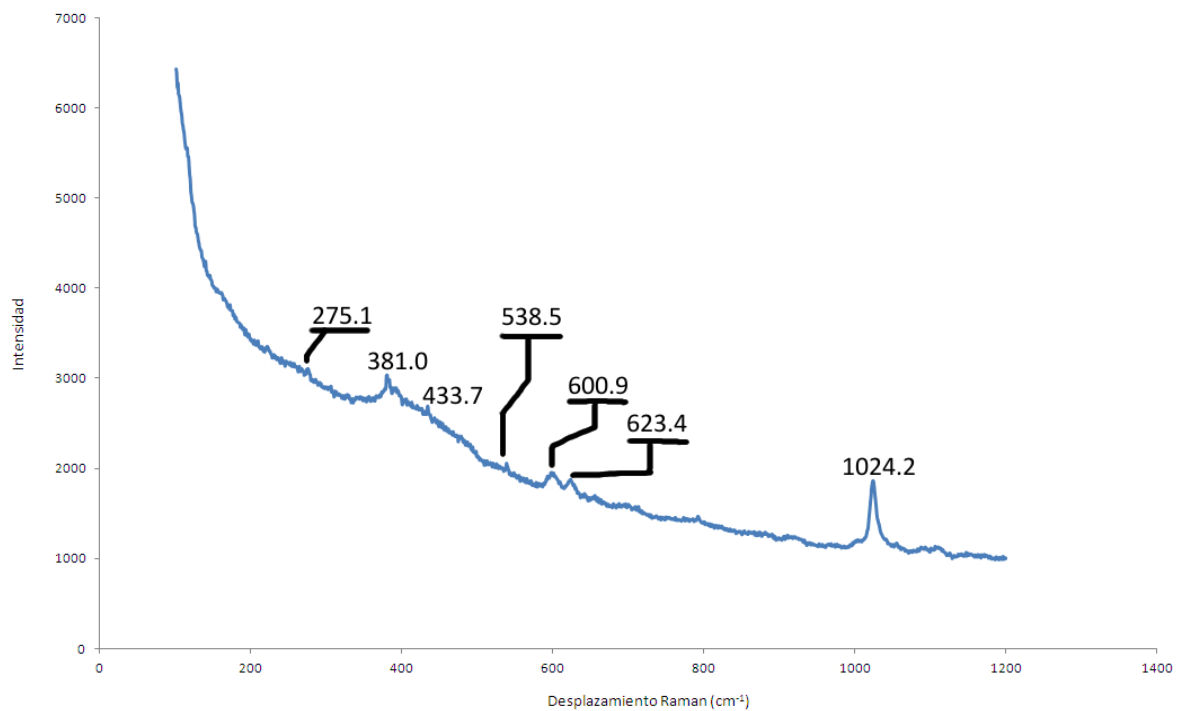


Figura 14. Espectro Raman de [EMIM][Cl] anclado a SiO₂. La presencia de los picos característicos de la sílice junto a la aparición de los picos del IL permite corroborar el anclaje de éste al material.

5.2.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En la figura 15 se pueden observar cuatro imágenes SEM de la sílice mesoporosa antes de anclarle el IL.

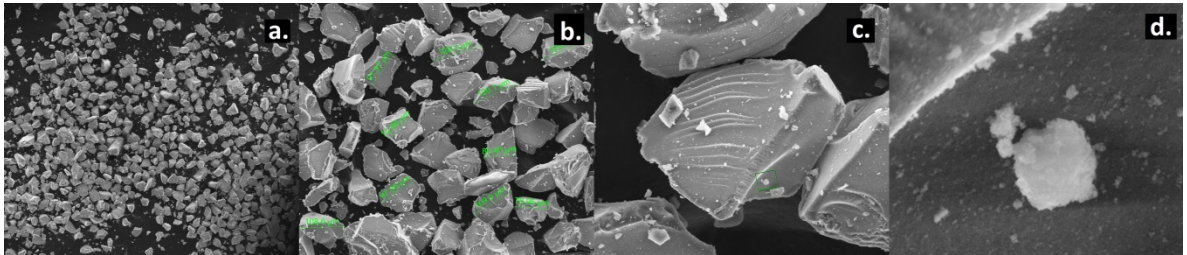


Figura 15. Micrografías SEM de SiO_2 mesoporoso tomadas con diferentes ampliaciones en las cuales son apreciables sólidos amorfos acordes a la morfología típica de este material. a – d. Amplificaciones de 100, 400, 2000 y 30000x, respectivamente.

En la figura 16 se observan cuatro imágenes SEM del material mesoporoso de [EMIM][Cl] anclado a la sílice mesoporosa.

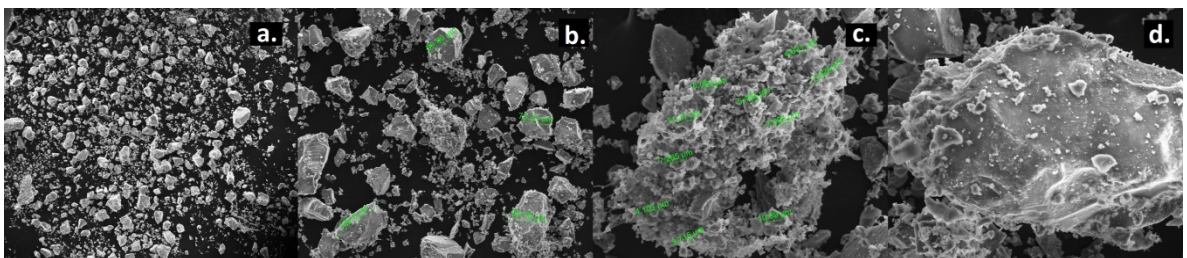


Figura 16. Micrografías SEM de [EMIM][Cl] anclado en SiO_2 mesoporoso tomadas con diferentes ampliaciones. Amplificaciones de 100, 400, 2000 y 2000x (en una región distinta), respectivamente.

Se puede apreciar cuando se comparan las figuras 15 y 16 la formación de cúmulos en la superficie de las partículas de SiO₂, correspondientes a la presencia del IL sobre la superficie del SiO₂.

5.2.5 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

A continuación se presenta el análisis por ²⁹Si-RMN del SiO₂ mesoporoso antes y después del anclaje con [EMIM][Cl] (figuras 17 y 18, respectivamente).

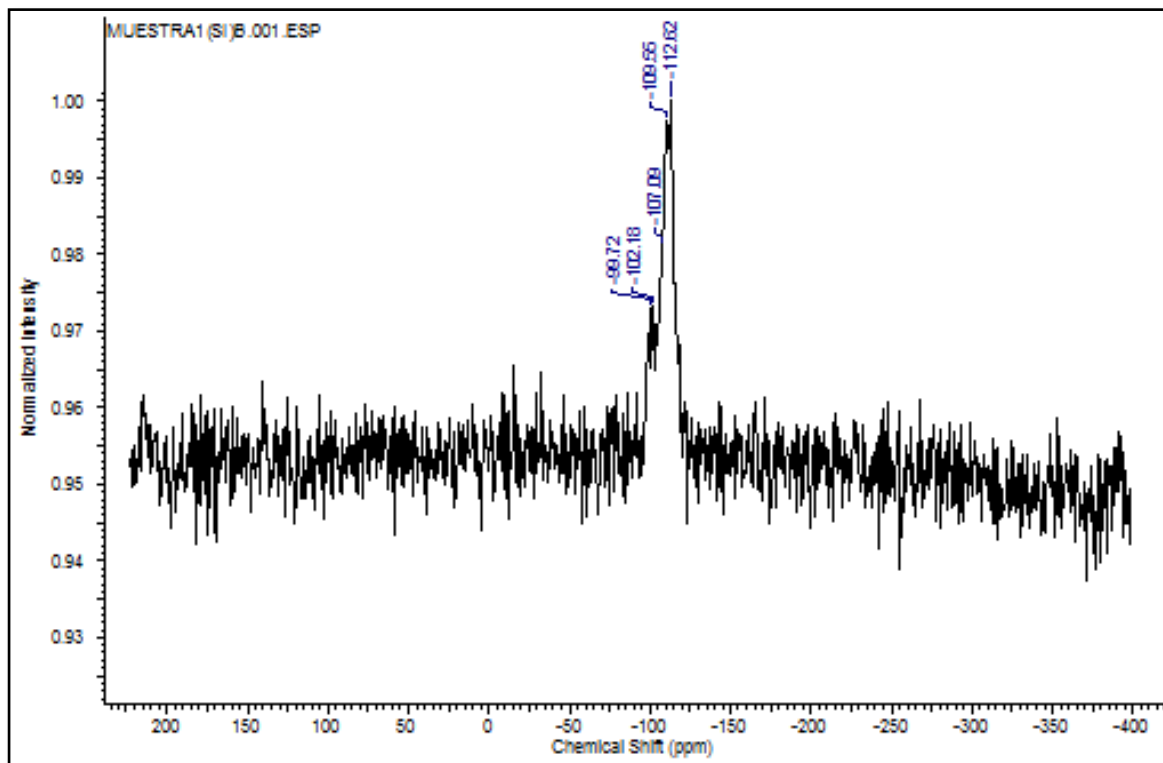


Figura 17. Espectro ²⁹Si-RMN de SiO₂ antes del anclaje. Fuente: Tomado en el Laboratorio de Resonancia Magnética de la Universidad Industrial de Santander.

En la Figura 17 se observan señales en -99.72, -102.18, -107.09, -109.55 y -112.62 ppm, características de estructuras de SiO₂ de coordinación tetraédrica. Las cuales describen un grado de condensación Q4 [32]. Al realizarse la toma de espectro para la muestra de SiO₂ con anclaje de LI se obtuvo el espectro de la Figura 18.

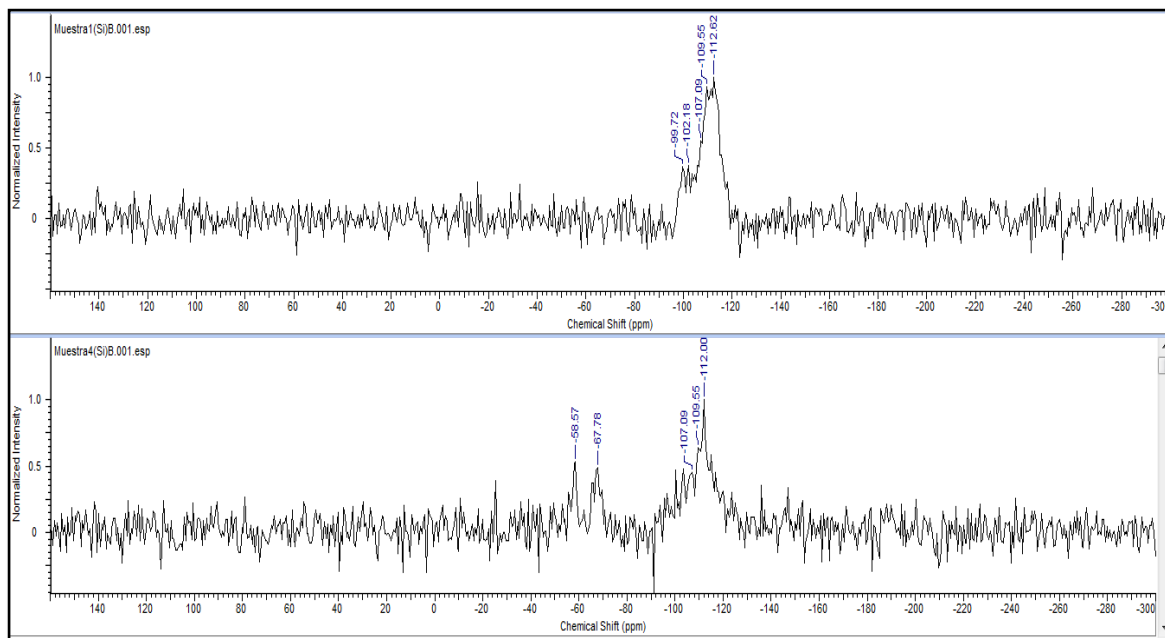


Figura 18. Espectro de ²⁹Si-RMN de SiO₂ mesoporoso antes (arriba) y después (abajo) de serle anclado el [EMIM][Cl]. Fuente. Tomado en el Laboratorio de Resonancia Magnética de la Universidad Industrial de Santander.

Se observan las señales características del silicio tetraédrico y a su vez se obtienen señales a -58.57 y -67.78 ppm, que son evidencia del cambio del grado de condensación de la red de SiO₂, el cual probablemente se ve afectado al pasar del estado Q4 al Q2 cuando el IL es anclado en éste como se muestra en la Figura 19 [32].

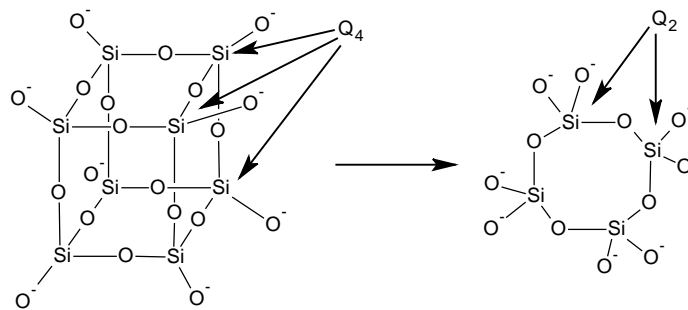


Figura 19. Posible cambio de estructura de la red de SiO₂ de tipo Q4 a Q2 ^[32].

5.3 Caracterización de la zeolita tipo MFI

5.3.1 Espectroscopia infrarroja FT – IR

En el espectro FTIR de la zeolita tipo MFI (figura 20) se pueden observar los picos a 1221.41 cm⁻¹ que corresponde a la vibración de estiramiento de la red de la zeolita después de cristalizar, 1071.98 cm⁻¹ a la vibración del Si-O dentro de la red cristalina, 797.13 cm⁻¹ vibración de Al-O dentro de la red, 544.68 cm⁻¹ vibración de deformación de los anillos de tetraedros externos y 439.27 cm⁻¹ correspondiente a las vibraciones internas de los tetraedros ^[33,34].

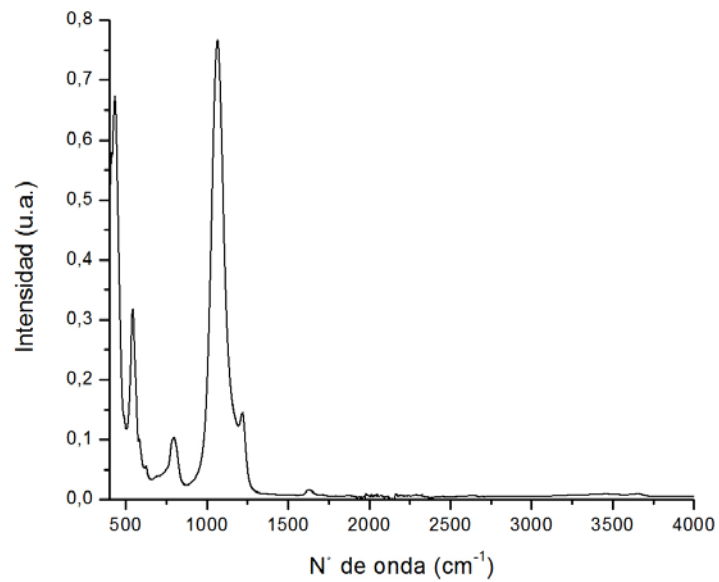


Figura 20. Espectro IR de la zeolita tipo MFI. Tomado en el laboratorio de Química Instrumental. UIS

5.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La presencia de la zeolita MFI es clara a partir del perfil de difracción de ésta, el cual coincide razonablemente con uno de los encontrados en la literatura (figura 21) ^[35].

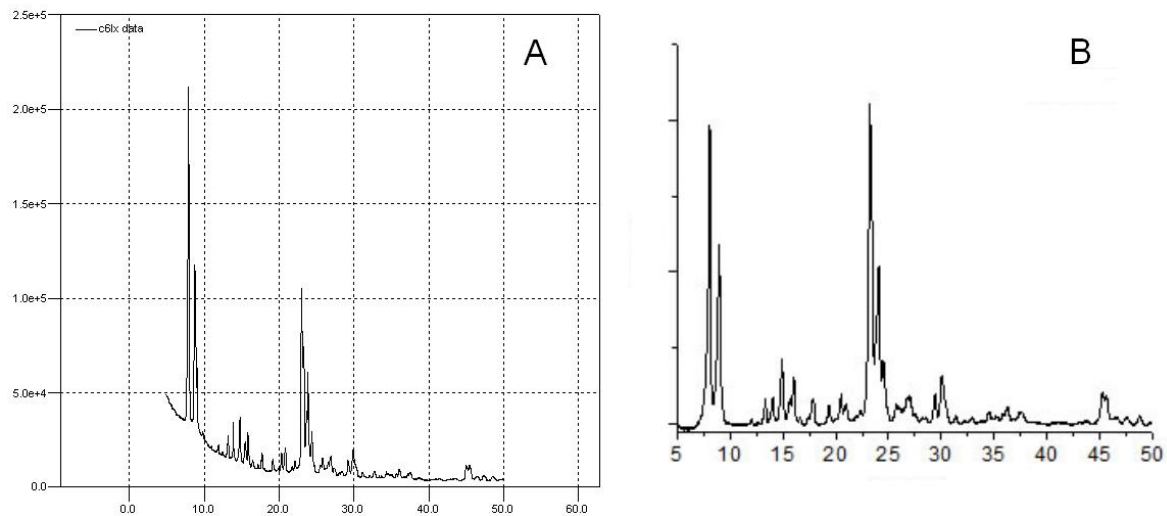


Figura 21. Perfil de difracción de rayos X para zeolita tipo MFI. A) Difractograma tomado de la zeolita sintetizada. B) Difractograma de zeolita tipo MFI (o ZSM-5) tomado de la literatura ^[35].

La buena resolución de los picos en el difractograma de la zeolita sintetizada permite afirmar que ésta fue obtenida en fase cristalina.

5.4 Caracterización del material [BMIM][BF₄] anclado en la zeolita tipo MFI

5.4.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

Antes de anclar el IL a la zeolita se realizó un TGA con el fin de averiguar a qué temperatura queda completamente desgasificada. A continuación se muestra el resultado del TGA para la zeolita sintetizada (figura 22).

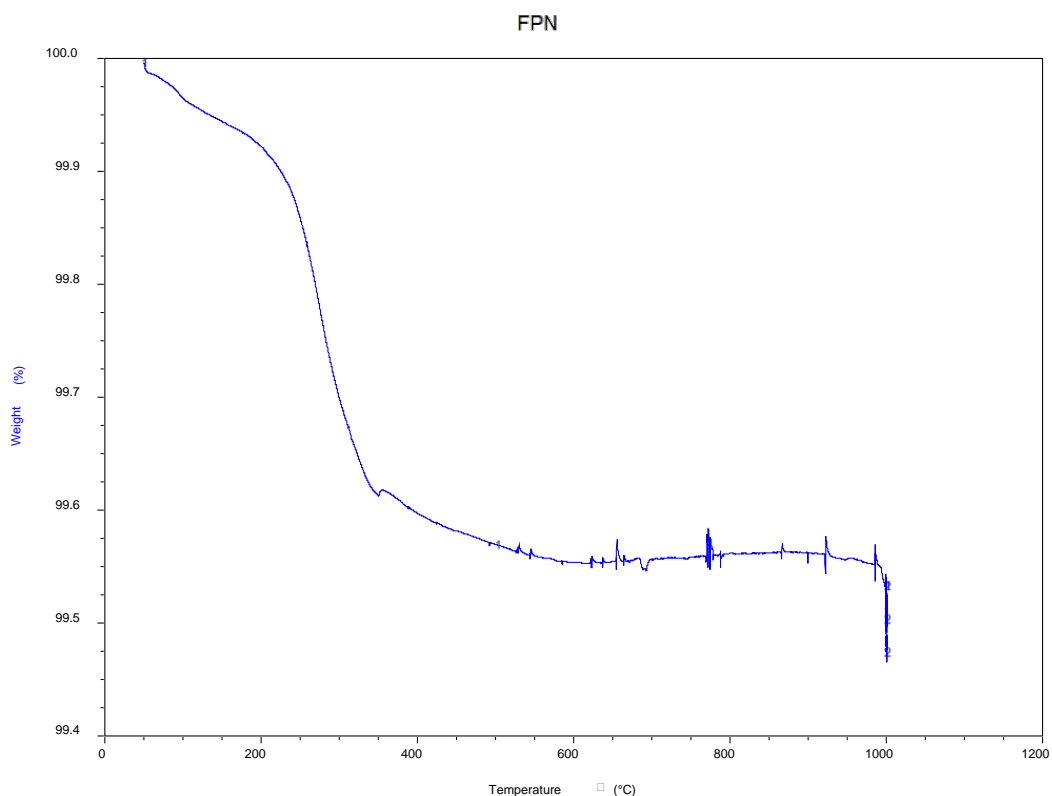


Figura 22. TGA de zeolita tipo MFI antes de serle anclado el IL. Se puede apreciar que el porcentaje en peso de la zeolita se vuelve aproximadamente constante a partir de ~550 °C. La rampa de calentamiento fue de 10 °C/min y el tiempo total del experimento fue de 120 min.

A partir del TGA se escogió eliminar el gas de la zeolita a una temperatura de 550 °C para finalmente anclarle el IL.

5.4.2 Anclaje del IL a la zeolita

A continuación se muestra el montaje empleado para el anclaje de [BMIM][BF₄] a la zeolita (figura 23).

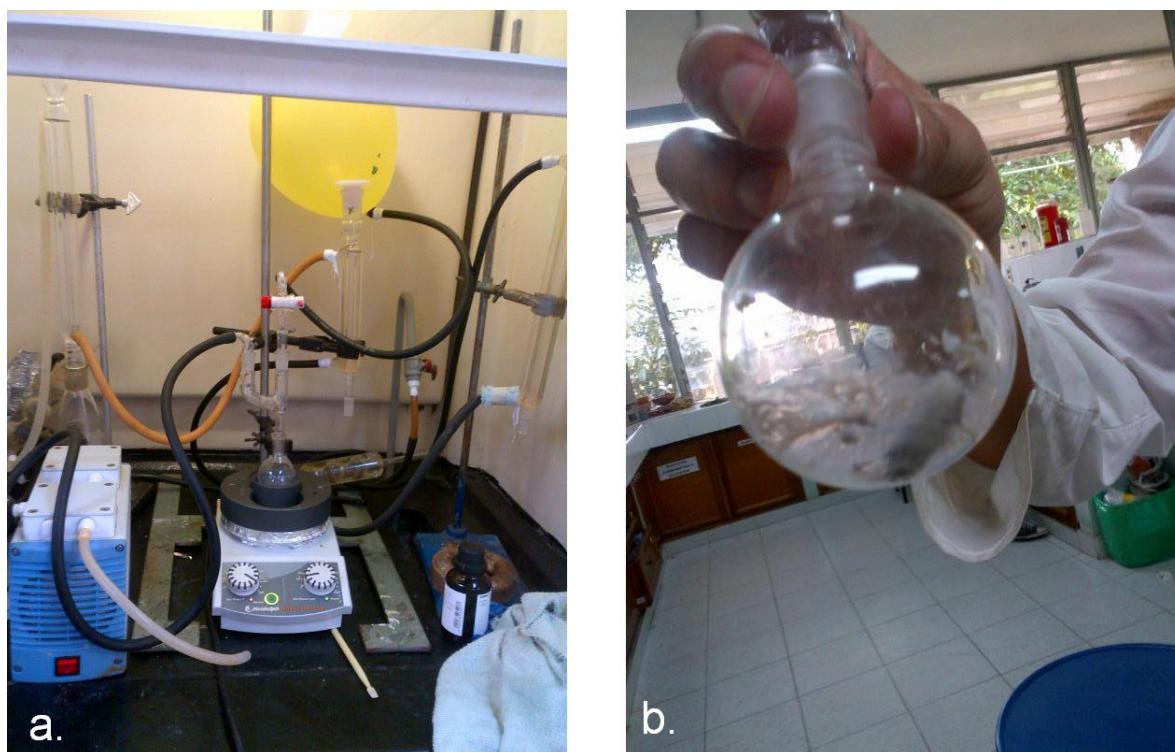


Figura 23. Montaje realizado para el anclaje de IL a la zeolita. a) Primera etapa: desgasificación de la zeolita a una $T \approx 550$ °C. Al fondo se puede observar un globo amarillo, el cual fue usado para recoger los gases expedidos por la zeolita. b) Segunda etapa: anclaje de IL a la zeolita. Este proceso consistió en una simple mezcla del IL con la zeolita en una proporción IL: MFI de 1:1.

El procedimiento seguido se hizo de acuerdo a lo establecido en el trabajo “Líquidos Iónicos Comerciales Inmovilizados en Zeolita Beta Como Componentes de Membranas de Intercambio Protónico Para PEMFC” ^[36].

5.4.3 Espectroscopia infrarroja FT – IR

En la figura 25, al igual que en el espectro IR de [EMIM][Cl] + SiO₂ (figura 13) se observa un solapamiento de los picos característicos de [BMIM][BF₄] (estiramiento C-H de alcano entre 2800 y 3000 cm⁻¹ y estiramiento de C-H perteneciente a un anillo entre 3100 y 3200 cm⁻¹, figura 24 ^[37]) y los picos característicos de la zeolita MFI (mencionados en el numeral 5.3.1).

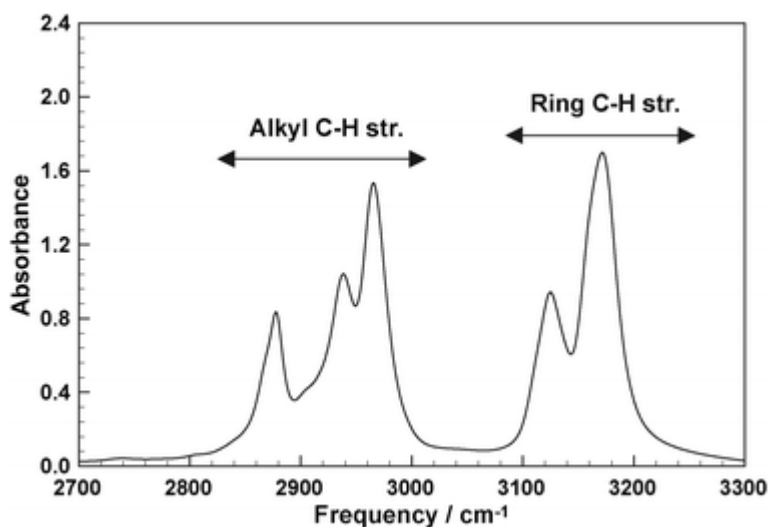


Figura 24. Espectro IR de [BMIM][BF₄] tomado de la literatura ^[37]. Los picos más importantes, que no son vistos en el espectro de la zeolita pura, corresponden a estiramientos C-H de alcano y C-H de anillo.

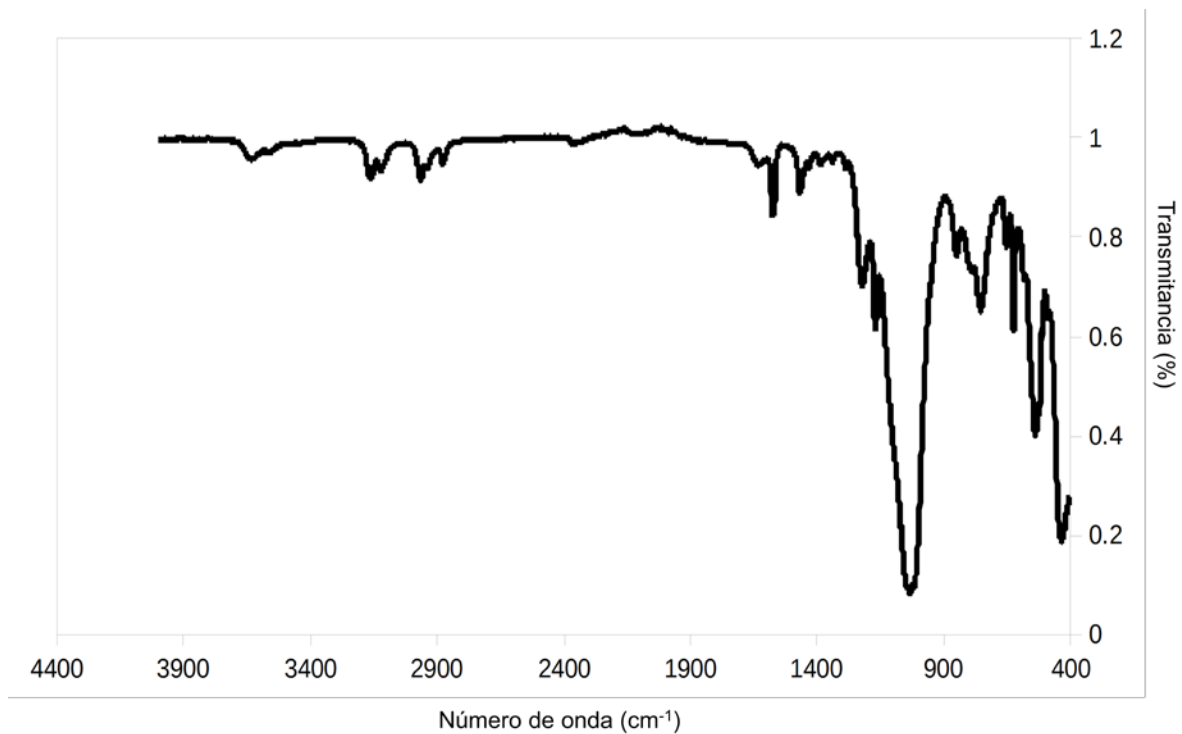


Figura 25. Espectro IR de [BMIM][BF₄] anclado a la zeolita tipo MFI. Tomado en el laboratorio de Química Instrumental UIS.

5.4.4 Difracción de Rayos X (DRX)

A continuación se muestra el perfil de DRX para el material [BMIM][BF₄] anclado a la zeolita (figura 26). De manera similar al perfil obtenido para IL + SiO₂, no es posible visualizar el IL anclado a la zeolita.

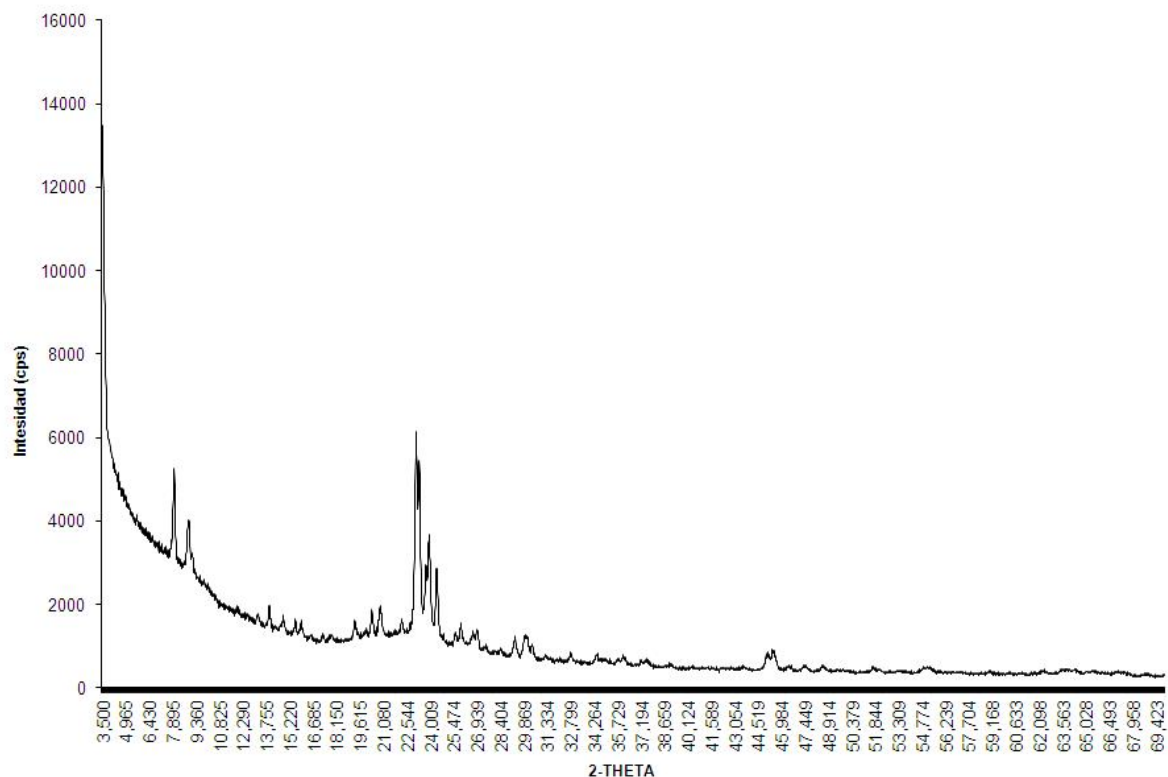


Figura 26. Perfil de DRX para el IL [BMIM][BF₄] anclado a zeolita tipo MFI sintetizada en el laboratorio. Los picos observables corresponden a los característicos de la zeolita.

Sin embargo, sí es posible observar una disminución en la resolución de los picos, así como un aumento en el ruido de fondo en comparación con el perfil de la zeolita pura (figura 21) debido a la presencia del IL, el cual le confiere al sistema un cierto grado de desorden disminuyendo así su cristalinidad.

6. CONCLUSIONES

La sílice mesoporosa fue sintetizada con el fin de anclarle el líquido iónico [EMIM][Cl]. Su obtención fue verificada mediante las técnicas FRX e IR, las cuales mostraron una proporción de Si de 44.7% y los picos característicos del SiO₂ correspondientes a estiramiento Si-O-Si, flexión Si-O y deformación Si-O fuera del plano, respectivamente.

El IL [EMIM][Cl] logró ser anclado a la sílice mesoporosa, lo cual fue corroborado mediante IR y ²⁹Si-RMN. El IR permitió visualizar la superposición de los picos característicos del IL (principalmente estiramientos C-H de CH₂ y CH₃) con los del SiO₂. La técnica ²⁹Si-RMN permitió visualizar el cambio de estructura por el que atraviesa el SiO₂ al estar unido al IL, confirmando así su correcto anclaje.

La zeolita tipo MFI (ZSM-5) fue caracterizada mediante las técnicas DRX e IR. El perfil de difracción obtenido concordó adecuadamente con uno tomado de la literatura. El espectro IR mostró los picos característicos de la zeolita tipo MFI, siendo estos: estiramiento de la red de la zeolita tras cristalizar, vibración de Si dentro de la red cristalina, vibración de los tetraedros AlO₄ en la red cristalina, vibración de los anillos tetraédricos externos y vibraciones internas de los tetraedros.

El líquido iónico [BMIM][BF₄] logró ser anclado a la zeolita MFI exitosamente. Lo anterior fue verificado mediante análisis DRX e IR. El patrón de difracción mostró una clara disminución en la cristalinidad de la muestra, confirmando el anclaje del IL a la zeolita. El espectro IR mostró el solapamiento de los picos característicos del IL (principalmente estiramiento C-H de CH₃) con aquellos de la zeolita.

7. RECOMENDACIONES

Se pueden explorar nuevas posibilidades de inmovilización de IL en diferentes materiales porosos que quizá presenten una mejor relación IL:material, es decir, que la cantidad de IL usado sea menor.

Convendría explorar la posibilidad de usar otros líquidos iónicos, los cuales usando determinado soporte puedan quizá presentar una amplia gama de aplicaciones en diferentes procesos extractivos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] HOLBREY, J. D., SEDDON, K. R. Ionic liquids. En: Clean Products and Processes. Vol. 1 No. 4 (Jul., 1999); p. 223 – 236.
- [2] BRENNECKE, Joan F., MAGINN, Edward J. Ionic Liquids: Innovative Fluids for Chemical Processing. En: AIChE Journal. Vol. 47 (2001); p. 2384 – 2389.
- [3] PÉREZ, Antonia. Los líquidos iónicos como nuevos medios de reacción y separación en reacciones de transesterificación enzimáticas. Tesis Doctoral. Murcia; Universidad de Murcia. Facultad de Química. Departamento de Ingeniería Química, 2007. 411 p.
- [4] VAN RANTWIJK, Fred, LAU, Rute Madeira, SHELDON, Roger A. Biocatalytic transformations in ionic liquids. En: TRENDS in Biotechnology. Vol. 21 No. 3 (2003); p. 131 – 138.
- [5] SALVADOR, Arturo. Líquidos iónicos a temperatura ambiente: Un nuevo medio para las reacciones químicas. En: Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Vol. 102 No. 1 (2008); p. 79 – 90.
- [6] KONG, Maynard J. Los líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTILs): Propiedades, aplicaciones y perspectivas futuras. En: Revista de Química, Pontificia Universidad Católica del Perú. Vol. 32 (2009); p. 31 – 38.
- [7] PERIC, Brezana, “Química Verde: Toxicidad y Biodegradabilidad de Líquidos Iónicos”. Internet: (<http://goo.gl/brO2VO>).

[8] GIMENO, M. P., MAYORAL, M. C., ANDRÉS, J. M. Los líquidos iónicos como una alternativa a la captura de CO₂ en post-combustión. En: Boletín del Grupo Español Carbón. No. 30 (Dic., 2013); p. 2 – 5.

[9] Sigma Aldrich. Internet: (<http://www.sigmaaldrich.com>).

[10] SALINAS, Juan Pablo, SÁNCHEZ, Eduardo Maximiano. Efecto de la asistencia del líquido iónico [BMIN][BF₄] en la cristalinidad y la morfología de nanoestructuras de Sb₂S₃ sintetizadas por ultrasonido. En: Revista de la Sociedad de Química del Perú. Vol. 76 No. 3 (Dic., 2010); p. 227 – 233.

[11] ESQUIVEL, María Dolores. Síntesis, Caracterización y Aplicaciones de Materiales Periódicos Mesoporosos Organosilícicos. Tesis Doctoral. Córdoba, Universidad de Córdoba. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Orgánica, 2011. 317 p.

[12] GIRALDO, L. F., LÓPEZ, B. L., PÉREZ, L., URREGO, S., SIERRA, L., MESA, M. Mesoporous Silica Applications. En: Macromolecular Symposia. Vol. 258 No. 1 (Nov., 2007); p. 129 – 141.

[13] ANGELOMÉ, Paula C. Films delgados mesoporosos de óxidos metálicos, mixtos e híbridos. Hacia un diseño racional de nanomateriales funcionales. Tesis Doctoral. Buenos Aires, Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, 2008. 190 p.

[14] OLGUÍN, María Teresa. Zeolitas características y propiedades. Internet: (<http://goo.gl/DLXS5O>).

[15] MORANTE, Fernando E. Las Zeolitas de la costa de Ecuador (Guayaquil): Geología, caracterización y aplicaciones. Tesis Doctoral. Madrid, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid, 2004. 341 p.

[16] ROJAS, Alejandro Eusebio. Dirección de Estructuras en la Síntesis de Zeolitas usando cationes orgánicos imidazolios. Tesis Doctoral. Madrid, Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Física Aplicada, 2012. 287 p.

[17] GARCÍA-SUÁREZ, Eduardo J., MORIEL, Patricia, MENÉNDEZ-VÁZQUEZ, Carmen, MONTES-MORÁN, Miguel A., GARCÍA, Ana B. Carbons supported bio-ionic liquids: Stability and catalytic activity. En: Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 144 No. 1 (Oct., 2011); p. 205 – 208.

[18] NÚÑEZ, Yesenia. Estudio De Una Zeolita Del Tipo Clinoptilolita Activada y No Activada y Su Actividad En La Deshidratación De Alcoholes. Tesis de Grado. Sucre, Universidad de Oriente. Escuela de Ciencias. Departamento de Química, 2009. 73 p.

[19] ADILSON, Curi, GRANDA, Wilmer J. V., LIMA, Hernani M., SOUSA, Wilson T. Las Zeolitas y su Aplicación en la Descontaminación de Efluentes Mineros. En: Información Tecnológica. Vol. 17 No. 6 (2006), p. 111 – 118.

[20] DE BENITO, Jorge M. Desarrollo de Nuevas Membranas Compuestas Para La Separación De Iones Metálicos y Aplicaciones Electroquímicas. Tesis Doctoral. Barcelona, Universidad Autónoma de Barcelona. Departamento de Química, 2006. 259 p.

[21] CULLITY, B. T. Diffraction I: The direction of diffracted beams. En: Elements of X-Ray Diffraction. 1er ed. Nueva York: Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1956. p. 78 – 85.

[22] BECKHOFF, B., KANNGIEßER, B., LANGHOFF, N., WEDELL, R., WOLFF, H. Quantitative Analysis Overview. En: Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. 24ta ed. Nueva York: Springer. 2006. p. 309 – 311.

[23] JAGGI, Neena, VIJ, D. R. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Internet: (http://pcwww.liv.ac.uk/~nichols/documents/docs/Fourier_handbook1.pdf).

[24] SWAPP, Susan, Scanning Electron Microscopy (SEM). Internet: (<http://goo.gl/hBOv5V>).

[25] ²⁹Silicon-NMR, Internet: (<http://goo.gl/HiaVCL>).

[26] VALKENBERG, M. H., DeCASTRO, C., HÖLDERICH, W. F. Immobilisation of chloroaluminate ionic liquids on silica materials. En: Topics in Catalysis. Vol. 14 No. 1 (Dic., 2001), p. 139 – 144.

[27] VALKENBERG, M. H., DeCASTRO, C., HÖLDERICH, W. F. Immobilisation of ionic liquids on solid supports. En: Green Chemistry. Vol. 4 No. 2 (2002), p. 88 – 93.

[28] NTAIS, S., MOSCHOVI, A. M., DRACOPOULOS, V., NIKOLAKIS, V. Ionic Liquid/Zeolite Composites: Synthesis and Characterization Using Vibrational Spectroscopy Techniques. En: Electrochemical Society Transactions. Vol. 33 No. 7 (2010), p. 41 – 47.

[29] ZHANG-MIN, Li., YAN, Zhou, DUAN-JIAN, Tao, WEI, Huang, XIANG-SHU, Chen, ZHEN, Yang. MOR zeolite supported Brønsted acidic ionic liquid: an efficient and recyclable heterogeneous catalyst for ketalization. En: RSC Advances. Vol. 4 No. 24 (Feb., 2014), p. 12160 – 12167.

[30] GONZÁLEZ, Claudia Paulina, MONTAÑO, Ángela Marcela, CASTRO, Diana Catalina. Obtención y caracterización de geopolímeros, sintetizados a partir de ceniza volante y piedra pómez, utilizados para el desarrollo y mejoramiento del concreto. En: Hombre y Maquina. Vol. 38 (Ene., 2012), p. 59 – 65.

[31] NALLATHAMBI, Gobi, RAMACHANDRAN, Thangavelu, RAJENDRA, Venkatachalam, PALANIVELU, Rajagoundar. Effect of silica nanoparticles and BTCA on physical properties of cotton fabrics. En: Materials Research. Vol. 14 No. 4 (Nov., 2011), p. 552 – 559.

[32] ESCUDERO, Alberto. Resonancia Magnética Nuclear aplicada al estado sólido. En: Anales de la Real Sociedad Española de Química. Vol. 2 (Abr., 2004), p. 27 – 36.

[33] WENGUI, Guo., JUAN, Liang., HONGYUAN, Li., MULIANG, Ying, JIEHAN, Hu. IR Study of framework vibrations and surface properties of high silica zeolites. En: Zeolites: Synthesis, Structure, Technology and Application. 1er ed. Amsterdam: Elsevier Science Publishing Company, Inc. 1985. p. 280 – 282.

[34] OTERO, C., TURNES, G., GEOBALDO, F., ZECCHINA, A. Characterization of Gallosilicate MFI-Type Zeolites by IR Spectroscopy of Adsorbed Probe Molecules. En: The Journal of Physical Chemistry. Vol. 100 No. 16 (Abr., 1996), p. 6678 – 6690.

[35] ZEO Materials. Internet: (<http://store.zecasin.ro/H-ZSM-5.html>).

[36] GONZÁLEZ, Lorena, EGUIZÁBLA, Adela, LEMUS, J., Soler J, Pina María. Líquidos Iónicos Comerciales Inmovilizados en Zeolita Beta Como Componentes de Membranas de Intercambio Protónico Para PEMF.

[37] YOKOZEKI, A., KASPRZAK, Daniel J., SHIFLETT, Mark B. Thermal effect on C–H stretching vibrations of the imidazolium ring in ionic liquids. En: Physical Chemistry Chemical Physics. Vol. 9 No. 36 (Jul., 2007), p. 5018 – 5026.

REFERENCIAS

ADILSON, Curi, GRANDA, Wilmer J. V., LIMA, Hernani M., SOUSA, Wilson T. Las Zeolitas y su Aplicación en la Descontaminación de Efluentes Mineros. En: Información Tecnológica. Vol. 17 No. 6 (2006), p. 111 – 118.

ANGELOMÉ, Paula C. Films delgados mesoporosos de óxidos metálicos, mixtos e híbridos. Hacia un diseño racional de nanomateriales funcionales. Tesis Doctoral. Buenos Aires, Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, 2008. 190 p.

BECKHOFF, B., KANNGIEßER, B., LANGHOFF, N., WEDELL, R., WOLFF, H. Quantitative Analysis Overview. En: Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. 24ta ed. Nueva York: Springer. 2006. p. 309 – 311.

BRENNECKE, Joan F., MAGINN, Edward J. Ionic Liquids: Innovative Fluids for Chemical Processing. En: AIChE Journal. Vol. 47 (2001); p. 2384 – 2389.

CULLITY, B. T. Diffraction I: The direction of diffracted beams. En: Elements of X-Ray Diffraction. 1er ed. Nueva York: Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1956. p. 78 – 85.

DE BENITO, Jorge M. Desarrollo de Nuevas Membranas Compuestas Para La Separación De Iones Metálicos y Aplicaciones Electroquímicas. Tesis Doctoral. Barcelona, Universidad Autónoma de Barcelona. Departamento de Química, 2006. 259 p.

ESCUADERO, Alberto. Resonancia Magnética Nuclear aplicada al estado sólido. En: Anales de la Real Sociedad Española de Química. Vol. 2 (Abr., 2004), p. 27 – 36.

ESQUIVEL, María Dolores. Síntesis, Caracterización y Aplicaciones de Materiales Periódicos Mesoporosos Organosilícicos. Tesis Doctoral. Córdoba, Universidad de Córdoba. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Orgánica, 2011. 317 p.

GARCÍA-SUÁREZ, Eduardo J., MORIEL, Patricia, MENÉNDEZ-VÁZQUEZ, Carmen, MONTES-MORÁN, Miguel A., GARCÍA, Ana B. Carbons supported bio-ionic liquids: Stability and catalytic activity. En: Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 144 No. 1 (Oct., 2011); p. 205 – 208.

GIMENO, M. P., MAYORAL, M. C., ANDRÉS, J. M. Los líquidos iónicos como una alternativa a la captura de CO₂ en post-combustión. En: Boletín del Grupo Español Carbón. No. 30 (Dic., 2013); p. 2 – 5.

GIRALDO, L. F., LÓPEZ, B. L., PÉREZ, L., URREGO, S., SIERRA, L., MESA, M. Mesoporous Silica Applications. En: Macromolecular Symposia. Vol. 258 No. 1 (Nov., 2007); p. 129 – 141.

GONZÁLEZ, Claudia Paulina, MONTAÑO, Ángela Marcela, CASTRO, Diana Catalina. Obtención y caracterización de geopolímeros, sintetizados a partir de ceniza volante y piedra pómez, utilizados para el desarrollo y mejoramiento del concreto. En: Hombre y Maquina. Vol. 38 (Ene., 2012), p. 59 – 65.

GONZÁLEZ, Lorena, EGUIZÁBLA, Adela, LEMUS, J., Soler J, Pina María. Líquidos Iónicos Comerciales Inmovilizados en Zeolita Beta Como Componentes de Membranas de Intercambio Protónico Para PEMF.

HOLBREY, J. D., SEDDON, K. R. Ionic liquids. En: Clean Products and Processes. Vol. 1 No. 4 (Jul., 1999); p. 223 – 236.

JAGGI, Neena, VIJ, D. R. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Internet: (http://pcwww.liv.ac.uk/~nichols/documents/docs/Fourier_handbook1.pdf).

KONG, Maynard J. Los líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTILs): Propiedades, aplicaciones y perspectivas futuras. En: Revista de Química, Pontificia Universidad Católica del Perú. Vol. 32 (2009); p. 31 – 38.

MORANTE, Fernando E. Las Zeolitas de la costa de Ecuador (Guayaquil): Geología, caracterización y aplicaciones. Tesis Doctoral. Madrid, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid, 2004. 341 p.

NALLATHAMBI, Gobi, RAMACHANDRAN, Thangavelu, RAJENDRA, Venkatachalam, PALANIVELU, Rajagoundar. Effect of silica nanoparticles and BTCA on physical properties of cotton fabrics. En: Materials Research. Vol. 14 No. 4 (Nov., 2011), p. 552 – 559.

NMR for ²⁹Silicon, Internet: (<http://goo.gl/HiaVCL>).

NTAIS, S., MOSCHOVI, A. M., DRACOPOULOS, V., NIKOLAKIS, V. Ionic Liquid/Zeolite Composites: Synthesis and Characterization Using Vibrational Spectroscopy Techniques. En: Electrochemical Society Transactions. Vol. 33 No. 7 (2010), p. 41 – 47.

NÚÑEZ, Yesenia. Estudio De Una Zeolita Del Tipo Clinoptilolita Activada y No Activada y Su Actividad En La Deshidratación De Alcoholes. Tesis de Grado. Sucre, Universidad de Oriente. Escuela de Ciencias. Departamento de Química, 2009. 73 p.

OLGUÍN, María Teresa. Zeolitas características y propiedades. Internet: (<http://goo.gl/DLXS5O>).

OTERO, C., TURNES, G., GEOBALDO, F., ZECCHINA, A. Characterization of Gallosilicate MFI-Type Zeolites by IR Spectroscopy of Adsorbed Probe Molecules. En: The Journal of Physical Chemistry. Vol. 100 No. 16 (Abr., 1996), p. 6678 – 6690.

PÉREZ, Antonia. Los líquidos iónicos como nuevos medios de reacción y separación en reacciones de transesterificación enzimáticas. Tesis Doctoral. Murcia; Universidad de Murcia. Facultad de Química. Departamento de Ingeniería Química, 2007. 411 p.

PERIC, Brezana, “Química Verde: Toxicidad y Biodegradabilidad de Líquidos Iónicos”. Internet: (<http://goo.gl/brO2VO>).

ROJAS, Alejandro Eusebio. Dirección de Estructuras en la Síntesis de Zeolitas usando cationes orgánicos imidazolios. Tesis Doctoral. Madrid, Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Física Aplicada, 2012. 287 p.

SALINAS, Juan Pablo, SÁNCHEZ, Eduardo Maximiano. Efecto de la asistencia del líquido iónico [BMIN][BF₄] en la cristalinidad y la morfología de nanoestructuras de Sb₂S₃ sintetizadas por ultrasonido. En: Revista de la Sociedad de Química del Perú. Vol. 76 No. 3 (Dic., 2010); p. 227 – 233.

SALVADOR, Arturo. Líquidos iónicos a temperatura ambiente: Un nuevo medio para las reacciones químicas. En: Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Vol. 102 No. 1 (2008); p. 79 – 90.

Sigma Aldrich. Internet: (<http://www.sigmaaldrich.com>).

SWAPP, Susan, Scanning Electron Microscopy (SEM). Internet: (<http://goo.gl/hBOv5V>).

VALKENBERG, M. H., DeCASTRO, C., HÖLDERICH, W. F. Immobilisation of chloroaluminate ionic liquids on silica materials. En: Topics in Catalysis. Vol. 14 No. 1 (Dic., 2001), p. 139 – 144.

VALKENBERG, M. H., DeCASTRO, C., HÖLDERICH, W. F. Immobilisation of ionic liquids on solid supports. En: Green Chemistry. Vol. 4 No. 2 (2002), p. 88 – 93.

VAN RANTWIJK, Fred, LAU, Rute Madeira, SHELDON, Roger A. Biocatalytic transformations in ionic liquids. En: TRENDS in Biotechnology. Vol. 21 No. 3 (2003); p. 131 – 138.

WENGUI, Guo., JUAN, Liang., HONGYUAN, Li., MULIANG, Ying, JIEHAN, Hu. IR Study of framework vibrations and surface properties of high silica zeolites. En: Zeolites: Synthesis, Structure, Technology and Application. 1er ed. Amsterdam: Elsevier Science Publishing Company, Inc. 1985. p. 280 – 282.

YOKOZEKI, A., KASPRZAK, Daniel J., SHIFLETT, Mark B. Thermal effect on C–H stretching vibrations of the imidazolium ring in ionic liquids. En: Physical Chemistry Chemical Physics. Vol. 9 No. 36 (Jul., 2007), p. 5018 – 5026.

ZEO Materials. Internet: (<http://store.zecasin.ro/H-ZSM-5.html>).

ZHANG-MIN, Li., YAN, Zhou, DUAN-JIAN, Tao, WEI, Huang, XIANG-SHU, Chen, ZHEN, Yang. MOR zeolite supported Brønsted acidic ionic liquid: an efficient and recyclable heterogeneous catalyst for ketalization. En: RSC Advances. Vol. 4 No. 24 (Feb., 2014), p. 12160 – 12167.